

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. И.Я. ПОСТОВСКОГО
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

САФАРОВ Леонид Фаридович

ТЕРМИЧЕСКИЙ СОЛЬВОЛИЗ ПОЛИКАРБОНАТА В КАМЕННОУГОЛЬНОМ
ПЕКЕ

05.17.04 - Технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Андрейков Е.И.

Екатеринбург-2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Поликарбонат	10
1.1.1 Свойства, области применения	10
1.1.2 Способы утилизации	11
1.1.2.1 Прямая вторичная переработка	11
1.1.2.2 Химические методы	12
1.1.2.3 Пиролиз	20
1.2 Каменноугольный пек	26
1.2.1 Применение каменноугольного пека в качестве растворителя для пиролиза полимеров	27
1.2.2 Групповой и элементный состав каменноугольного пека	28
1.2.3 Потребители каменноугольного пека и технические требования к нему	30
Заключение к Главе 1	30
Глава 2. Экспериментальная часть	32
2.1 Характеристика исходного сырья	32
2.2 Методика проведения эксперимента	32
2.3 Методы исследования исходного сырья и продуктов пиролиза	37
2.3.1 Газожидкостная хроматография	37
2.3.2 ИК-Фурье спектроскопия	38
2.3.3 Термогравиметрический анализ с ИК-Фурье спектроскопией	39
2.3.4 Элементный анализ	39
2.3.5 Анализ каменноугольного пека и твердого остатка пиролиза смеси поликарбоната (бисфенола А) с каменноугольным пеком по ГОСТ 10200- 83	39
2.3.6 Определение характеристик сорбентов	40
2.3.7 Определение микроструктуры коксов	40

Глава 3. Исследование закономерностей пиролиза (термического сольволиза) поликарбоната в каменноугольном пеке в сравнении с пиролизом полимера без растворителя	41
3.1 Дифференциально-термогравиметрический анализ	41
3.2 Анализ летучих продуктов термической деструкции методами ИК спектроскопии	43
3.3 Термическая обработка каменноугольного пека, поликарбоната и смесей каменноугольный пек – поликарбонат в реакторе	47
3.4. Исследование жидких продуктов пиролиза поликарбоната и смесей каменноугольный пек – поликарбонат	50
3.5 Анализ остатков пиролиза в реакторе смесей каменноугольный пек – поликарбонат	55
Заключение к Главе 3	61
Глава 4. Исследование пиролиза бисфенола А в каменноугольном пеке как возможного промежуточного продукта разложения поликарбоната	63
4.1 Дифференциально-термогравиметрический анализ	63
4.2 Термическая обработка бисфенола А и смесей бисфенол А – каменноугольный пек	66
4.3 Исследование жидких продуктов пиролиза бисфенола А и смесей каменноугольный пек – бисфенол А	67
4.4 Анализ остатков пиролиза в реакторе смесей каменноугольный пек – бисфенол А	68
Заключение к Главе 4	72
Глава 5. Предполагаемый механизм термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека	74
Глава 6. Области применения продуктов пиролиза поликарбоната в каменноугольном пеке	80

6.1 Получение фенолформальдегидных смол из дистиллятных продуктов пиролиза	80
6.2 Получение изотропных коксов из модифицированных каменноугольных пеков	83
6.3 Получение сорбентов из остатков пиролиза и смесей поликарбонат - каменноугольный пек	89
Глава 7. Пиролиз отработанных CD и DVD дисков в каменноугольном пеке	96
Выводы	101
Список сокращений и условных обозначений	102
Список литературы	104
Приложение 1	120
Приложение 2	121

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В мире ежегодно производится более 3,3 миллионов тонн поликарбоната, и его производство с каждым годом увеличивается на 7% [1], поэтому утилизация изделий из поликарбоната становится актуальной проблемой.

Перспективным методом переработки отработанных полимеров является пиролиз, позволяющий получить из макромолекулярных веществ низкомолекулярные органические соединения, используемые в топливном направлении или как химическое сырье [2,3].

Особенностью термической деструкции поликарбоната, которая происходит при температурах выше 450°C, является образование 20-30% твердого углеродистого остатка, наряду с газообразными (преимущественно CO, CO₂, CH₄) и жидкими продуктами [4-6]. Высокий выход твердого остатка и низкая селективность по органическим продуктам препятствуют использованию пиролиза для утилизации отработанного поликарбоната.

Проведение пиролиза полимеров в растворителях при атмосферном давлении позволяет улучшить условия массо- и теплопередачи в реакционной среде, неблагоприятные вследствие высокой вязкости расплавов полимеров, и, следовательно, снизить температуру процесса [3,7,8]. Кроме того, растворитель может вступать в химическое взаимодействие с исходным полимером и продуктами его деструкции, оказывая влияние на скорость и селективность пиролиза.

Пиролиз поликарбоната в растворителях малоизучен, в качестве растворителей использовались растительное масло, гликоли, углеводороды: тетралин, декалин, циклогексан. Ранее в качестве растворителя для пиролиза полимеров (поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен) был предложен остаток дистилляции каменноугольной смолы – каменноугольный пек [9-13], однако для поликарбоната каменноугольный пек в качестве растворителя не использовался. В связи с возросшим производством и потреблением поликарбоната исследование

термического сольволиза отработанного поликарбоната в среде каменноугольного пека является актуальным и своевременным.

Цель работы - изучение термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении для разработки способа утилизации отработанного полимера и получения коммерческих продуктов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

1. Сравнение основных закономерностей термической деструкции поликарбоната и термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении.
2. Исследование состава и характеристик продуктов, получаемых при термическом сольволизе поликарбоната в среде каменноугольного пека.
3. Формирование представлений о механизме термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека.
4. Разработка направлений практического использования продуктов термического сольволиза.
5. Разработка способа утилизации отработанных CD и DVD дисков, основу которых составляет поликарбонат.

Научная новизна работы и теоретическая значимость:

Впервые установлено, что проведение пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении позволяет снизить температуру деструкции полимера, увеличить выход дистиллятных продуктов (фенола и *n*-изопропилфенола), по сравнению с пиролизом поликарбоната, и модифицировать каменноугольный пек.

Впервые установлено, что проведение пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении изменяет механизм термической деструкции полимера. В отличие от термической деструкции поликарбоната, при которой распад полимерной цепи начинается с

изопропилиденовой связи, в среде каменноугольного пека этот процесс начинается с карбонатной группы.

Показано, что перенос водорода от каменноугольного пека стабилизирует продукты термической деструкции поликарбоната с образованием фенольных соединений, а также приводит к увеличению степени конденсированности каменноугольного пека.

Практическая значимость работы:

В работе предложен способ пиролитической утилизации поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении позволяющий увеличить селективность по фенольным продуктам деструкции, а также получить модифицированный каменноугольный пек.

Показана возможность частичной замены синтетического фенола на фенольные продукты деструкции поликарбоната в сырье для получения фенолформальдегидных смол.

Показана возможность получения изотропного кокса из модифицированного каменноугольного пека.

Разработан способ получения из модифицированного каменноугольного пека высокоэффективных сорбентов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сравнение основных закономерностей термической деструкции поликарбоната и термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении.

2. Результаты исследования состава и характеристик продуктов термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека.

3. Представления о механизме термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека.

4. Результаты исследования возможности использования продуктов термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека для получения фенольных продуктов и углеродных материалов.

5. Способ утилизации отработанных CD и DVD дисков.

Личный вклад автора

Автором составлен литературный обзор, на всех этапах диссертант принимал непосредственное участие в постановке задач, в выборе объектов и методов исследования, в обсуждении полученных результатов, вся экспериментальная часть работы по пиролизу поликарбоната и бисфенола А и получению активированных углей выполнена автором самостоятельно.

Методология и методы исследования:

Для установления состава летучих продуктов термического сольволиза был использован комплекс физико-химических методов: ГЖХ-МС, термогравиметрический анализ с ИК спектроскопией выполненные в Центре коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» при ИОС УрО РАН. Для определения свойства твердого остатка термического сольволиза были использованы: анализ по ГОСТ 10200-83, элементный анализ, ИК спектроскопия.

Степень достоверности результатов:

Применены современные методы исследования. Анализ состава полученных продуктов термического сольволиза осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

Апробация результатов диссертационной работы:

Материалы диссертации представлены на 3 международных (Пермь, Россия, 2012, 2014, 2016) и 6 всероссийских (Кемерово, 2013, 2014, 2015; Екатеринбург, 2013; Москва, 2014; Сыктывкар, 2013) конференциях.

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 15 научных трудов, в том числе: 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, 11 тезисов докладов в материалах конференций, получен 1 патент на изобретение.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы из 142 ссылок на литературные источники и 2 приложений. Работа изложена на 122 страницах, содержит 22 рисунка, 20 таблиц и 17 схем.

Настоящая работа выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в ИОС УрО РАН по теме «Создание универсальных подходов к переработке техногенных и полимерных отходов как способов их обезвреживания и получения на их основе пригодных для техники материалов» (гос. рег. № 115030310084), и по проектам государственного задания «Термический сольволиз термореактивных полимеров с фенольными структурами в высококипящих растворителях» (гос. рег. № АААА-А16-116051110066-4).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

Автор выражает свою благодарность д.х.н. профессору Е.И. Андрейкову за поддержку исследований и помощь в постановке задач и в обсуждении результатов; с.н.с. М.Г. Первой за идентификацию жидких продуктов пиролиза в условиях ГХ-МС; м.н.с. А.В. Мехаяеву за проведение термогравиметрического анализа с ИК-Фурье спектроскопией; к.х.н О.В. Коряковой за регистрацию ИК-Фурье спектров; сотрудникам группы элементного анализа за определение элементного анализа; м.н.с. И.В. Москалеву (ИТХ УрО РАН) за определение микроструктуры коксов; к.х.н. начальнику Центральной лаборатории. Д.П. Трошину (ОАО «УРАЛХИМПЛАСТ») за проведение испытаний фенольной фракции.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Поликарбонат

1.1.1 Свойства, области применения

Поликарбонаты – группа термопластов, представляющих собой сложные полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений общей формулы:

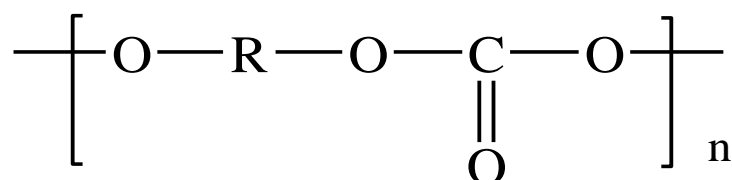


Рисунок 1. Общая формула поликарбоната [14].

Поликарбонаты по составу группы R можно разделить на две химические категории: где R - Alkyl, которые не используются в качестве термопластов, а также R - Ar, которые могут быть использованы в качестве инженерных термопластов. Наиболее распространенный ароматический поликарбонат – поли(бисфенол А карбонат) общей формулы [15]:

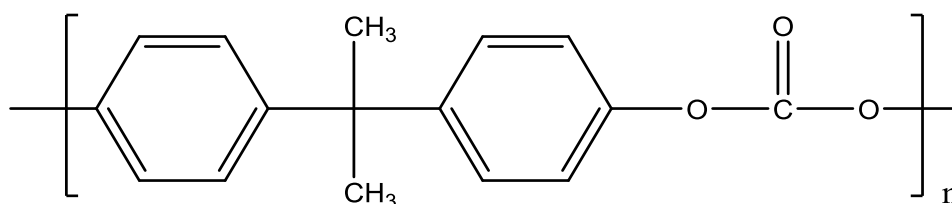


Рисунок 2. Формула поли(бисфенол А карбоната)

Поли(бисфенол А карбонат) (далее – поликарбонат) является важным полимером, который широко используется как в бытовых целях упаковки пищевых продуктов и бутылки для минеральной воды, так и в промышленности, автомобилестроении, строительстве, а также для медицинских упаковок, оптических носителей [2,16-19]. Для улучшения механических свойств поликарбонат смешивают с другими полимерами или добавляют армирующие

материалы [20-24]. Мировое производство поликарбоната увеличивается с каждым годом. В 2001 году оно достигало 1,7 млн. т. [18], в 2004 – 2,3 млн. т. [25], в 2006 – 3 млн. т. [26], к концу же 2016 года ожидалось, что потребление достигнет 4,5 млн. т. [27].

В современном мире проблема переработки отработанных полимеров становится актуальной не только из-за проблем охраны окружающей среды, но и из-за условий недостатка сырьевой базы. Полимеры могут быть не просто сожжены, а быть использованы в качестве сырьевых и энергетических ресурсов [28].

В настоящее время для переработки отработанных изделий из поликарбоната используются три основных метода: прямая вторичная переработка, химические методы и пиролиз.

1.1.2 Способы утилизации

1.1.2.1 Прямая вторичная переработка

Отходы поликарбоната могут быть повторно использованы после предварительной очистки. Полимер, отделенный от загрязняющих веществ, может быть переработан с помощью обычной экструзии из расплава или методики растворения / переосаждение [1]. Но в ходе вторичной переработки ухудшаются механические свойства такие как: прочность на разрыв, ударная вязкость [22] прозрачность поликарбоната [29]. Для улучшения механических свойств поликарбоната вторичную переработку можно проводить путем смешения с другими полимерами [21,30]. В работе [21] вторичную переработку использованного поликарбоната проводили с помощью смешивания расплава с малеиновым ангидридом акрилонитрил бутадиен стирола с использованием двухшнекового экструдера, что позволило улучшить прочностные свойства продукта и использовать переработанный таким образом поликарбонат далее.

1.1.2.2 Химические методы

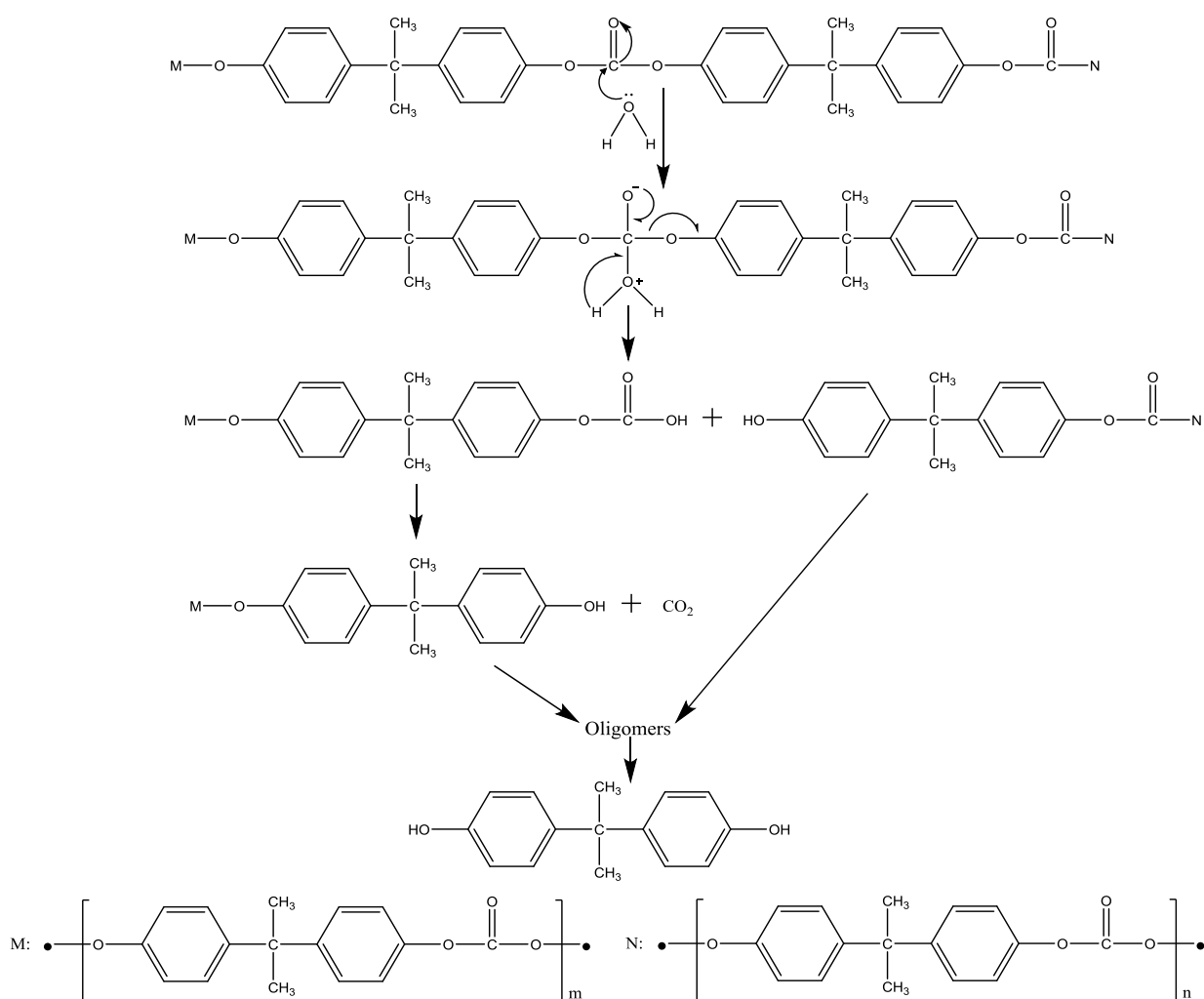
Химические методы утилизации отходов поликарбоната можно разделить по типам реакций, используемых для разложения: гидролиз [25,31-41], гликолиз [42-45], алкоголиз [17,46-51], аминализ [52-54].

Процесс гидролиза основан на взаимодействии поликарбоната с водой под действием катализаторов, высокой температуры и давления. Основным продуктом гидролиза поликарбоната является бисфенол А.

Влияние карбоната натрия на процесс гидролиза поликарбоната изучалось в работах [31,32]. Было показано, что при гидролизе с добавлением карбоната натрия поликарбонат разлагается на фенол, бисфенол А, *n*-изопропенилфенол и *n*-изопропилфенол. Выходы продуктов достигли 67% при 300°C в течение 24 ч [31]. В работе [32] гидролиз поликарбоната проводили при 130-300°C с получением фенола, бисфенола А и *n*-изопропенилфенола. Реакция разложения ускорялась добавлением карбоната натрия, а выход идентифицированных продуктов достигал 68% при 250°C в течение 1 ч.

Влияние ионной жидкости [BMIM][Cl] в качестве растворителя и катализатора на гидролиз поликарбоната изучалось в работе [33]. Исследовали влияние температуры реакции, дозировки воды и [BMIM][Cl] на результаты реакции. Было показано, что превращение при гидролизе поликарбоната было почти 100%, а выход бисфенола А - более 95% при следующих условиях: температуре 165°C, времени реакции 3 ч, соотношениях $m([BMIM][Cl]):m(ПК)=1,5:1$ и $n(H_2O):n(ПК)=10:1$. Ионная жидкость может быть повторно использована в течение 8 раз без очевидного уменьшения конверсии поликарбоната и выхода бисфенола А. Механизм гидролиза поликарбоната в ионной жидкости [BMIM][Cl] представлен на схеме 1.

Схема 1.



При проведении гидролиза поликарбоната в реакторе с псевдоожиженным слоем был получен бисфенол А и продукты разложения бисфенола А (фенол и *n* - изопропенилфенол). В качестве слоя были использованы MgO и SiO₂ (кварцевый песок) в температурном интервале 350-500°C. Было показано, что значительное влияние на гидролиз оказывает материал слоя и температура. Выход бисфенола А был получен между 40-45% в присутствии MgO при 400°C и при 500°C в присутствии SiO₂. Так же было показано, что бисфенол А при 400°C в присутствии SiO₂ разлагается на фенол и *n*-изопропенилфенол. Механизм гидролиза поликарбоната в присутствии MgO представлен на схеме 2, разложение бисфенола А в присутствии SiO₂ представлено на схеме 3 [34].

Схема 2

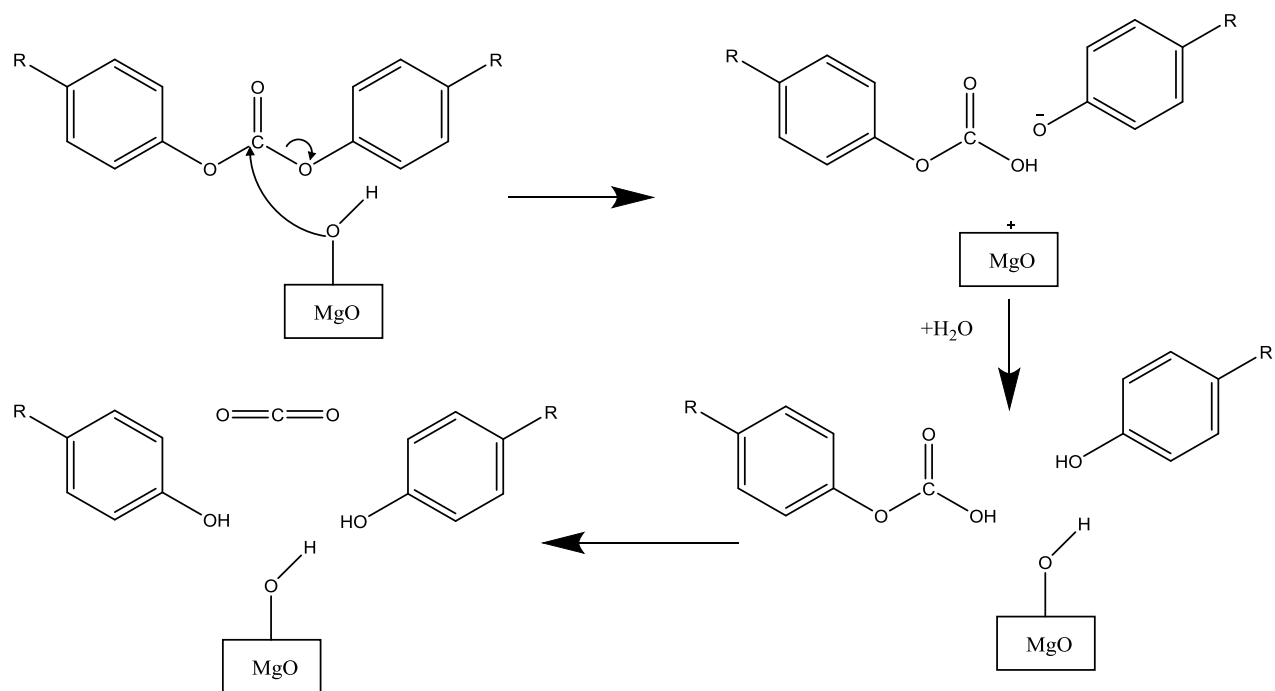
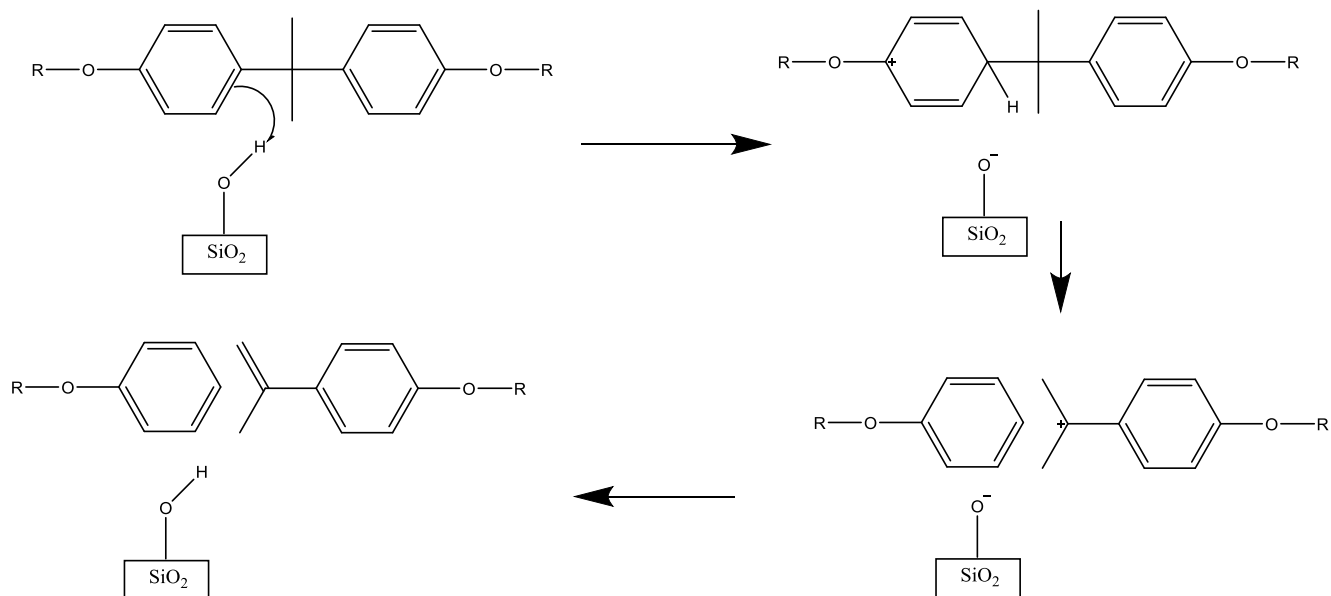


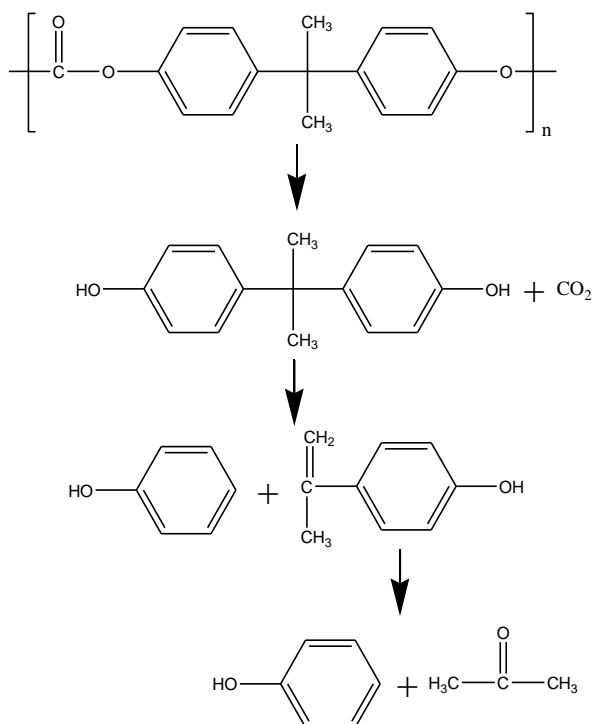
Схема 3



При давлении 7,9 и 12,2 МПа, и температуре водяного пара 573К поликарбонат был разложен на его мономер – бисфенол А [35]. За 5 мин максимальный выход бисфенола А составил около 80 мол. % в пересчете на

исходный поликарбонат. Основные реакции, происходящие при гидролизе, представлены на схеме 4.

Схема 4.



Гидролиз с использованием микроволнового нагрева исследован в работах [37,38]. Полное разложение поликарбоната происходит при 3 кВт в течении 10 мин. При использовании микроволнового нагрева были получены бисфенол А и его этерифицированные производные [36]. В работе [37] деполимеризацию поликарбоната проводили в микроволновом реакторе в присутствии воды. Гидролиз был исследован в щелочном растворе (NaOH) с использованием катализатора фазового переноса (гексадецилтриметиламмонийбромид). Конверсия поликарбоната выше, чем 80%, может быть получена при температуре 160°C в течении 40 мин с использованием 5% раствора NaOH или 10 мин с 10% раствором соответственно.

Гидролиз поликарбоната так же изучен в докритической воде [38] и субкритической воде [39]. Деполимеризацию поликарбоната в докритической воде проводили в капиллярном реакторе [38]. Было показано, что поликарбонат в

докритической воде стабилен до 539К. При 553К поликарбонат гидролизуеться до бисфенола А и CO_2 . В работе [39] исследовали влияние добавок на деполимеризацию поликарбоната в субкритической воде. Деполимеризацию поликарбоната с двумя добавками проводили в автоклаве при температуре от 533 до 613К с временем реакции от 15 до 60 мин. Используемыми добавками были антипирен – декабромдифениловый эфир и пластификатор – ди-*n*-октилфталат. Продуктами деполимеризации поликарбоната в присутствии или в отсутствии добавок были бисфенол А и фенол. Добавление декабромдифенилового эфира ускоряет гидролиз поликарбоната, в то время как добавление ди-*n*-октилфталата оказывает противоположный эффект, и обе добавки снижают выход бисфенола А.

В атмосфере пара в присутствии MgO , CaO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в качестве катализаторов при температурах от 300 до 500°C поликарбонат разлагается на бисфенол А, фенол и *n*-изопропенилфенол [25]. Полученные результаты сравнивали с гидролизом поликарбоната без катализаторов. Все эти катализаторы ускоряют гидролиз поликарбоната. Катализаторы, содержащие Mg, являются более эффективными, чем их аналоги с Ca. Различия между оксидами и гидроксидами были незначительными. Бисфенол А был основным продуктом при 300°C с выходом 78% в присутствии MgO . При 500°C происходила деструкция бисфенола А до фенола и *n*-изопропенилфенола.

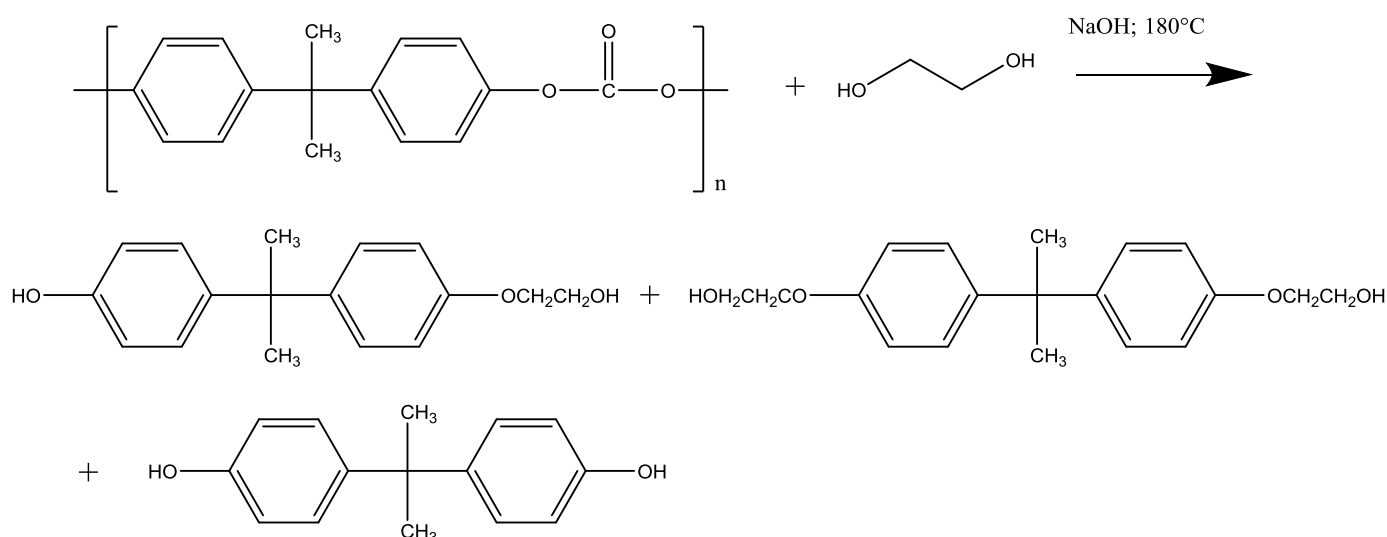
Щелочно-каталитический гидролиз поликарбоната изучали в растворителях [40], таких как *N*-метил-2-пирролидон, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран. Условия реакции были оптимизированы с целью увеличения выхода бисфенола А. Результаты показали, что гидролиз поликарбоната может проходить в умеренных условиях. При температуре реакции 100°C, молярном отношении поликарбонат: H_2O = 1:0,7 и поликарбонат: NaOH = 10:1, времени реакции 8 ч, с использованием 1,4-диоксана в качестве растворителя конверсия поликарбоната составила почти 100%, а выход бисфенола А был более 94%.

Гликолиз основан на термохимическом взаимодействии поликарбоната с гликолями. Гликолиз поликарбоната без добавления катализатора изучался в

работе [41] с целью получения мономера – бисфенола А. Было изучено влияние на процесс времени и температуры реакции, а также соотношения этиленгликоль / поликарбонат. Максимальный выход бисфенола А 95,6% был достигнут при температуре реакции 220°C в течение 85 мин при массовом соотношении этиленгликоль / поликарбонат равном 4:1.

В работе [42] был исследован способ химической переработки отходов поликарбоната путем обработки поликарбоната в этиленгликоле с каталитическим количеством NaOH (0,1 экв) при температуре 180°C. В качестве продуктов реакции были получены моногидроксиэтиловый эфир бисфенола А (42%), бисгидроксиэтиловый эфир бисфенола А (11%) и бисфенол А (42%) (схема 5).

Схема 5.



Гликолиз поликарбоната, содержащегося в CD дисках, с использованием микроволнового излучения в присутствии гидроксида натрия в качестве катализатора изучался в работе [43]. Поликарбонат, этиленгликоль и гидроксид натрия в качестве катализатора помещали в двугорлую колбу, реакционная смесь подвергалась облучению при 160-200°C. Изучено влияние на выход бисфенола А различных параметров процесса, таких как время, концентрация щелочного катализатора и мощности микроволнового излучения. Максимальный выход

бисфенола А (92%) был достигнут при концентрации катализатора равном 2 мас. %, времени 10 мин, температуре 180°C и мощности микроволнового излучения 600 Вт.

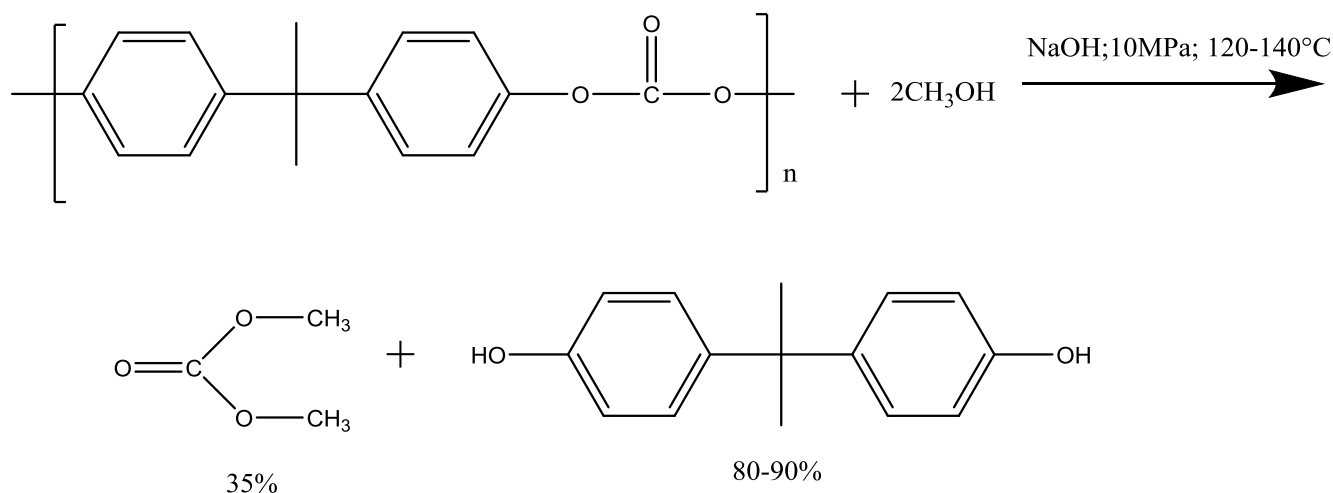
При переработке отходов поликарбоната в этиленгликоле и пропиленгликоле с каталитическим количеством карбоната натрия при 180°C при атмосферном давлении были получены продукты, состоящие из бисфенола А (28%), моногидроксиэтилового эфира (40%) и бисгидроксиэтилового эфира бисфенола А (25%) [44].

Алкоголиз – способ разложения поликарбоната под действием спиртов, при этом основными продуктами являются бисфенол А и диалкилкарбонат.

Метанолиз поликарбоната с использованием ионной жидкости изучался в работах [17,45]. При использовании ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолацетата превращение поликарбоната было почти 100%, а выход бисфенола А был выше 95% при температуре реакции 90°C и общем времени 2,5 ч [17]. Когда был использован 1-бутил-3-метилимидазол, превращение поликарбоната было почти 100%, а выходы бисфенола А и диметилкарбоната были более чем 95% при температуре реакции 105°C и времени 2,5 ч [45].

Щелочно-каталитический метанолиз поликарбоната (схема 6) изучался в работах [46,47]. При метанолизе поликарбоната в метаноле с каталитическим количеством NaOH при 60°C в течение 330 мин выход бисфенола А составил 7%. Когда была применена смесь метанола и толуола (объемное соотношение 1:1) в течение 70 мин, поликарбонат был полностью деполимеризован с выходом бисфенола А 96% и 100% выходом диметилкарбоната [46]. В работе [47] процесс изучали в сверхкритическом состоянии или вблизи критических условий. Полная деполимеризации поликарбоната достигнута в температурном диапазоне 75-180°C и давлении от 2 до 25 МПа. Выход бисфенола А составил 80-90% с чистотой 99,9%. Выход диметилкарбоната составил 35%.

Схема 6.



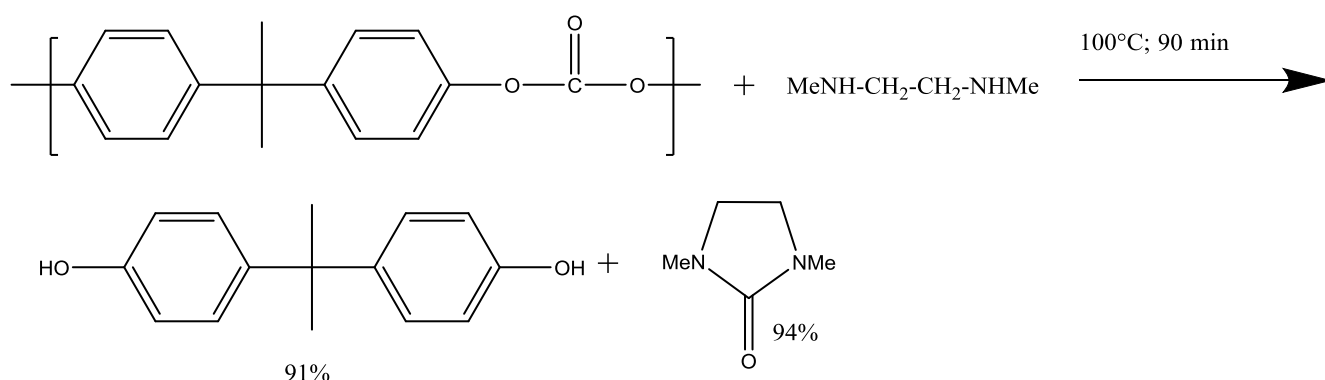
Деполимеризация поликарбоната в сверхкритическом метаноле [48] и сверхкритическом этаноле [49] изучали с целью утилизации отходов полимера и получения бисфенола А наряду с диметилкарбонатом и диэтилкарбонатом соответственно. Деградация с применением метанола проводилась в автоклавном реакторе периодического типа при температуре $230-265^\circ\text{C}$ и давлении $7,76-9,96\text{ МПа}$ без катализаторов. Молекулярная масса исходного поликарбоната снизилась с 27700 до 1600 при 245°C в течение 15 мин [48]. При использовании этанола был применен автоклавный реактор высокого давления в диапазоне температур $483-563\text{ К}$ [49]. Поликарбонат деградирует с медленным снижением молекулярной массы в докритической области, при 513 К конверсия составила 7,5%. В сверхкритической области молекулярная масса поликарбоната быстро уменьшается, и он деполимеризуется полностью в течение 30 мин при 563 К с образованием диэтилкарбоната и бисфенола А с выходами 89% и 90% соответственно.

В работе [50] поликарбонат был деполимеризован при термообработке в метаноле для получения бисфенола А и диметилкарбоната в диапазоне температур

160-220°C без использования катализатора. При температуре 220°C и времени реакции 10-15 мин выход бисфенола А составил 90%, диметилкарбоната – 80%.

Деструкцию поликарбоната с применением аминов называют аминоллиз. В работе [51] исследован способ химической переработки отходов поликарбоната, с получением бисфенола А и 1,3-диметил-2-имидазолидинона. Обработку поликарбоната проводили *N,N'*-диметил-1,2-диаминоэтаном в диоксане с добавлением или без каталитического количества основания (схема 7).

Схема 7.



При обработке поликарбоната разбавленным водным раствором аммиака в гидротермических условиях в реакторе полунепрерывного действия в температурном интервале 433-463К при давлении 10 МПа был получен бисфенол А с выходом, близким к теоретическому 93,8% [52].

Обработка поликарбоната первичными аминами в закрытом сосуде при 80°C без использования катализатора и токсичных растворителей позволяет получить мочевины и бисфенол А [53].

1.1.2.3 Пиролиз

Изучение пиролиза поликарбоната с использованием гель-проникающей хроматографии проводили в работах [54,55]. Тонкую пленку из поликарбоната нагревали в течении нескольких часов при 200°C при давлении менее 0-1Ра.

Наблюдение за молекулярной массой проводили с помощью гель-проникающей хроматографии. Было показано, что деструкция карбонатной группы в этих условиях не происходит [54].

В работе [55] пиролиз поликарбоната изучали в цилиндрическом реакторе при температурах от 300 до 330°C в течении 20, 40, 60 и 80 мин. Продукты пиролиза изучали с помощью гель-проникающей хроматографии. Было замечено значительное уменьшение молекулярной массы полимера.

В работе [56] термическое разложение поликарбоната было изучено с помощью TVA, ТГА и ДСК. Подробное исследование различных продуктов разложения было сделано, используя TVA, ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию и методы ГХ-МС. Процесс разложения полимера происходит с максимальной скоростью около 460°C. Основным продуктом разложения является бисфенол А с меньшим количеством диоксида углерода, *n*-крезола, *n*-этилфенола, фенола, *n*-винилфенола, *n*-изопропилфенола, оксида углерода и метана.

Термическое разложение поликарбоната на воздухе и в азоте было изучено с использованием методов ТГА-ИК, ГХ-МС и ЖХ-МС [57]. При термической деградации поликарбоната происходят разрыв цепи по изопропильной связи в соответствии с энергиями диссоциации связей (рисунок 3) и гидролиз/алкоголиз карбонатной связи.

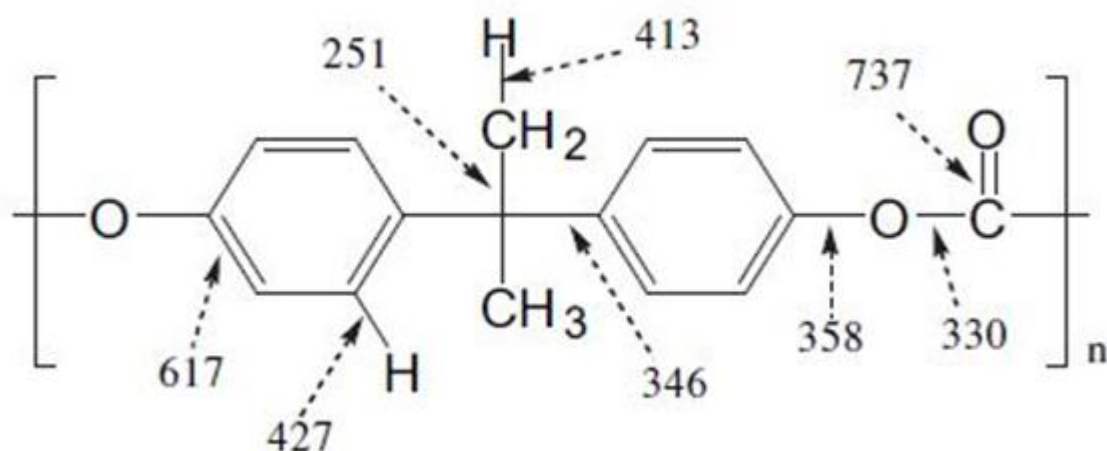


Рисунок 3. Энергия диссоциации связей в поликарбонате (кДж/моль).

По сравнению с термодеграцией в азоте, в атмосфере воздуха наблюдались некоторые различия, в основном, в начальной стадии деструкции. Кислород может способствовать образованию свободных радикалов через стадию образования пероксидов. Пероксиды подвергаются дальнейшим реакциям с образованием альдегидов, кетонов и некоторых разветвленных структур, главным образом, на начальной стадии деградации.

Реактор с инфракрасным обогревом, соединенный с масс спектрометром, была использован для изучения выделения бисфенола А из образца поликарбоната при нагреве в атмосфере азота или воздуха с применением CuCl_2 или без катализатора [58]. Было показано, что пиролиз в атмосфере воздуха начинается при более низкой температуре, чем в атмосфере азота, при 350°C и 400°C соответственно. В хроматограммах продуктов пиролиза также наблюдаются различия. В атмосфере азота помимо бисфенола А присутствуют пики фенола и его гомологов, самая большая площадь пика у фенола. На воздухе основным продуктом пиролиза является бисфенол А. Добавление CuCl_2 привело к значительному уменьшению бисфенола А в продуктах деструкции, примерно в 100 раз, как в атмосфере азота, так и на воздухе.

В работе [59] было изучено влияние огнезащитных составов тетрабромбисфенола А, полифосфата аммония и трис(2,4-ди-трет-дибутилфенил-фосфита) на термическое разложение поликарбоната методами пиролизной ГХ-МС и ТГА. Максимум скорости разложения поликарбоната в присутствии тетрабромбисфенола А наблюдается при несколько более низкой температуре. Более чем 20 продуктов, содержащих атомы брома, было идентифицировано среди продуктов пиролиза образца из поликарбоната при 550 и 700°C . Установлено значительное снижение выделения летучих соединений из поликарбоната, содержащего полифосфат аммония при 550°C . Пиролиз обоих фосфорсодержащих антипиренов исследован при 700°C . Присутствие исследованных фосфорных антипиренов не оказывает влияния на температуру радикального распада поликарбоната, в то время как частичный гидролиз в присутствии полифосфата

аммония происходит при 300-400°C. Поликарбонатная цепь распадается при постепенном нагревании в интервале температур выделения аммиака из полифосфата аммония.

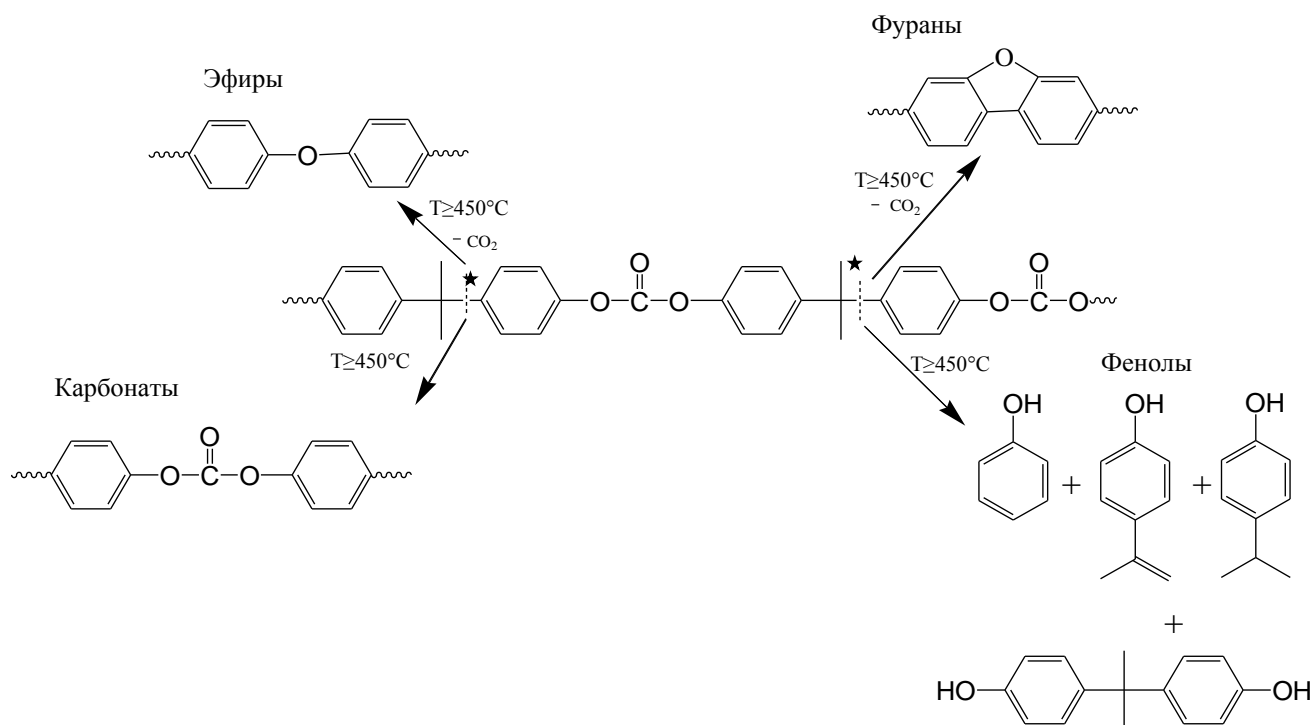
При пиролизе поликарбоната около четверти от массы исходного образца составляет полукокс. Полученный остаток может стать хорошим потенциальным сырьем для углеродных сорбентов [6]. В этой работе исследована физическая и химическая активация такого полукокса для получения углеродных сорбентов для хранения метана.

В работе [18] исследовали пиролиз поликарбоната в изотермическом реакторе в потоке азота при атмосферном давлении отдельно и в присутствии хлоридов металла. Было показано, что некоторые хлориды металлов каталитически активны при разложении поликарбоната, что позволило увеличить конверсию с 8,5% до 58,3% при 400°C. При использовании ZnCl_2 и SnCl_2 может быть получен выход жидких продуктов до 90%. Результаты анализа жидких продуктов с помощью ГХ-МС показали, что состав продуктов термической деструкции поликарбоната с применением хлоридов металлов значительно проще, чем без катализаторов. Зарегистрированы основные жидкие продукты фенол, *n*-изопропилфенол, дифенилкарбонат и бисфенол А для всех случаев.

Термическое разложение поликарбоната в атмосфере азота было изучено с использованием методов ТГА-ИК, ГХ-МС и ЖХ-МС в зависимости от потери массы [60]. Газы, выделяющиеся во время деградации, были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии в паровой фазе, а затем выделившиеся продукты были собраны и проанализированы с помощью ИК спектроскопии, ГХ-МС и ЖХ-МС. Структуры выделяющихся продуктов определялись на основе результатов ИК-Фурье и ГХ-МС. На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм пиролиза поликарбоната (схема 8). Основные термические пути деградации: разрыв цепи по изопропильной группе и гидролиз / алкоголиз с перегруппировкой карбонатной связи. Наличие карбонатных структур 1,1-бис (4-гидроксил фенил) этана и бисфенола А в значительных количествах подтверждают

вывод о том, что разрыв цепи и гидролиз/алкоголиз являются основными путями разложения.

Схема 8



В работах [61,62] термическое и термоокислительное разложение поликарбоната было исследовано с помощью масс-спектрометрии MALDI. Удалось обнаружить большое число олигомеров с концевыми фенольными группами, а также олигомеров с фенильными и изопропилиденовыми концевыми группами, образовавшимися при диспропорционировании алифатического фрагмента бисфенола А. Масс-спектры MALDI остатков пиролиза, полученных при 300°C, показали постепенное уменьшение количества циклических олигомеров, в то время как относительное количество других соединений не изменилось. Конденсированные ароматические соединения, такие как ксантоны, которые считаются предшественниками структур обугленного остатка графитового типа, также были обнаружены в MALDI спектрах образцов поликарбоната, нагретых при 400°C, и они стали самыми интенсивными

продуктами при 450°C. Образцы поликарбоната, нагретые выше 450°C, состоят из нерастворимых углеродистых материалов, непригодных для анализа MALDI. Масс-спектры MALDI термически окисленных образцов поликарбоната при 300°C показали присутствие на концах цепей поликарбоната метилкетонных, фенильных и фенольных групп, скорее всего, образовавшихся вследствие окислительной деструкции изопропильного фрагмента бисфенола А.

Одним из наиболее распространенных отходов поликарбоната являются CD и DVD диски. Пиролиз отходов компакт-дисков, состоящих, в основном, из поликарбоната, исследовали и сравнивали с пиролизом чистого поликарбоната в лабораторном реакторе с неподвижным слоем [4]. Температура пиролиза (550°C) была выбрана с помощью термогравиметрического анализа. При пиролизе было получено 80,36% масла, 8,64% газообразных продуктов, а также 11% твердого остатка. Для обоих образцов газообразная фракция состоит в основном из CO₂ и CO, в то время как в жидкой фракции содержится большое количество различных фенольных соединений, в том числе мономера бисфенола А.

Каталитический пиролиз CD дисков исследовали в присутствии двух типов катализаторов (MgO и ZSM-5 цеолит) [63]. Результаты показали, что катализаторы снижают селективность по бисфенолу А и повышают селективность по фенолам.

Проведение пиролиза в растворителях позволяет снизить температуру процесса, а также улучшить условия массо- и теплопередачи в реакционной среде [3,7,8]. Растворитель также может вступать в химическое взаимодействие с полимером, ускорять процесс пиролиза и увеличивать выход низкомолекулярных продуктов. Пиролиз поликарбоната в растворителях малоизучен, в качестве растворителей были использованы растительное масло [64], гликоли [65], углеводороды: тетралин, декалин, циклогексан [8].

Отходы DVD и CD дисков были термически разложены в растительном масле, использованном в качестве растворителя, при температуре 450°C с помощью полунепрерывного процесса [64]. С выходом 40-50% получали жидкий продукт, который состоял из производных фенола (~ 75%), бисфенола А (~ 10%) и

его производных, а также небольших количеств ароматических углеводородов (~ 4%), таких как бензол, толуол, этилбензол, диметилбензол, метилэтилбензол, диэтилбензол и метилизопропилбензол.

В работе [65] показано, что проведение пиролиза поликарбоната в присутствии щелочи в растворителях типа гликолей позволяет снизить температурный интервал до 350-400°C и увеличить выход дистиллятных продуктов до 74%.

Жидкофазный крекинг поликарбоната в автоклаве в присутствии растворителей (тетралин, декалин или циклогексанол) и катализаторов (оксид железа – сера, а также Na_2CO_3 и CaCO_3) изучен в работе [8]. В отсутствие катализаторов при 440°C конверсия поликарбоната в тетралине составила 55,3%, в том числе 2,8% газов и 52,5% неперегоняемого вакуумного остатка. Более эффективно деструкция поликарбоната идет в циклогексаноле и в присутствии катализаторов. В качестве мономеров было получено более 40% фенола и *n*-изопропилфенола. Когда реакцию проводили при более низких температурах (300–350°C), был получен с высоким выходом бисфенол А 59,4%.

Пиролиз поликарбоната приводит к получению газообразных продуктов, преимущественно CO и CO₂, жидких продуктов (различные фенолы) и твердого остатка. Особенностью пиролиза поликарбоната является большое количество твердого остатка (~ 50%). Проведение пиролиза в растворителях позволяет снизить количество твердого остатка и увеличить выход жидких продуктов. При низких температурах при пиролизе может быть получен бисфенол А.

1.2 Каменноугольный пек

В качестве высококипящего водород-донорного растворителя для сольволиза полимеров был использован каменноугольный пек [9-13], но пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека ранее не был изучен.

Каменноугольный пек - продукт переработки каменноугольной смолы, получаемой при производстве металлургического кокса [66].

Каменноугольный пек представляет собой сложную гетерогенную систему конденсированных ароматических соединений, с широким распределением по молекулярной массе [67].

1.2.1 Применение каменноугольного пека в качестве растворителя для пиролиза полимеров

Применение каменноугольного пека в качестве высококипящего растворителя для пиролиза полимеров изучалось в работах [9-13,68-76]. Преимущество пиролиза в каменноугольном пеке перед индивидуальными растворителями состоит в том, что этот промышленный продукт является остатком дистилляции каменноугольной смолы, полученным при 360°C, что позволяет осуществлять процесс пиролиза при атмосферном давлении [9-13].

Пиролиз полистирола в среде каменноугольного пека изучен в температурном интервале 360-420°C при атмосферном давлении [10]. Основными продуктами термодеструкции полистирола в этих условиях являются этилбензол, кумол, толуол и 1,3-дифенилпропан, образующиеся в результате переноса водорода от каменноугольного пека к промежуточным радикальным и ненасыщенным продуктам термической деградации полистирола, и остаток в реакторе - модифицированный каменноугольный пек.

В работах [68-70] на примере модельных реакций с антраценом и дигидроантраценом показано, что каменноугольный пек может проявлять как водород-донорные, так и водород-акцепторные свойства, однако количество перенесенного углерода в этих реакциях невелико. Наблюдаемый в работе [10] перенос большого количества водорода к продуктам деструкции полистирола осуществляется за счет расходования водорода ароматических соединений каменноугольного пека, что инициирует реакции поликонденсации в каменноугольном пеке, увеличивая степень его конденсированности. Таким образом, модифицирование каменноугольного пека происходит как за счет реакций дегидрирования и поликонденсации соединений каменноугольного пека,

так и их возможного взаимодействия с продуктами термической деградации полистирола.

При проведении пиролиза поливинилхлорида в среде каменноугольного пека было обнаружено значительное увеличение скорости и снижение температуры реакции термического дегидрохлорирования, а также неаддитивное изменение свойств нелетучего остатка, модифицированного каменноугольного пека, вследствие химического взаимодействия первичных продуктов термодеструкции полимера с соединениями, входящими в состав каменноугольного пека [11,12].

Изучен пиролиз полиэтилена и полипропилена в среде каменноугольного пека [13]. Основными продуктами пиролиза полиолефинов являются алифатические углеводороды и олефины C_5 – C_{32} нормального и *изо*-строения. При пиролизе полипропилена и полиэтилена в среде каменноугольного пека снижается выход дистиллятных продуктов, в которых растет отношение парафины/олефины. Наблюдаемые закономерности также объяснены переносом водорода от растворителя к промежуточным радикальным продуктам термического распада полимерных цепей. В меньшей мере также возможны реакции образующихся олефинов с растворителями. Наибольшие отклонения от аддитивности наблюдаются при пиролизе полиэтилена в среде каменноугольного пека.

В патенте [71] проводили пиролиз среднетемпературного каменноугольного пека с полиэтиленовыми отходами при температурах 410–450°C для получения высокотемпературных модифицированных каменноугольных пеков.

1.2.2 Групповой и элементный состав каменноугольного пека

Ввиду сложности химического состава каменноугольный пек характеризуется групповым составом. Для его определения используется экстрагирование каменноугольного пека несколькими растворителями. Обычно каменноугольный пек разделяют на α_1 -(нерастворимые (н.р.) в хинолине) и α - (н.р. в толуоле) фракции, используя в качестве растворителей хинолин и толуол соответственно [67].

Каменноугольный пек поглощает ИК-излучение в виде полос в областях спектра, отвечающих частотам колебаний отдельных групп атомов, что свидетельствует о наличии в каменноугольном пеке соединений с различными функциональными группами. Наблюдение в спектре каменноугольного пека отчетливой полосы около 3050 см^{-1} в сравнении с интенсивностью валентных колебаний групп CH_3 - и $-\text{CH}_2$ - ($2920\text{-}2980\text{ см}^{-1}$) позволяет предположить, что ароматические кольца являются малозамещенными [77].

Сравнение относительных интенсивностей полос при 1440 и 1375 см^{-1} позволяет судить об изменении длины алифатических заместителей ароматических колец каменноугольного пека. Поглощение в диапазоне $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$ относится к неплоским деформационным колебаниям ароматических C-H связей. Полоса 880 см^{-1} указывает на наличие в каменноугольном пеке ароматических соединений с 5 смежными атомами водорода, полоса 840 см^{-1} – 2 смежными атомами водорода, полоса 810 см^{-1} – с 3 смежными атомами водорода, а полоса 750 см^{-1} – 4 смежными атомами водорода. Содержание ароматических соединений с 4 - смежными атомами водорода значительно больше, чем содержание ароматических соединений с 2, 3 и 5 смежными атомами водорода, а содержание в каменноугольном пеке соединений с 2 смежными атомами водорода наименьшее [77].

Элементный состав каменноугольного пека и его фракций характеризуется высоким содержанием углерода и низким содержанием водорода. Максимальное содержание углерода, свидетельствующее о наиболее высокой степени конденсированности, имеет α_1 -фракция. α - и β - Фракции содержат по сравнению с исходным каменноугольным пеком повышенное количество кислорода, который, возможно, присоединяется в процессе их выделения (растворения, фильтрования, сушки). С повышением температуры размягчения содержание углерода в каменноугольном пеке и его фракциях заметно увеличивается [67].

1.2.3 Потребители каменноугольного пека и технические требования к нему

Каменноугольный пек используется в качестве технологического сырья углеродной промышленности: для производства различных традиционных видов углеграфитовых материалов, анодной массы, электродов для электролизеров (как в качестве наполнителя, пекового кокса, так и связующего, и в качестве пропиточного), безводной массы для леток доменных печей [78]. Все больше каменноугольный пек используют в новых областях: для получения композиционных материалов и в качестве сырья для изготовления углеродных волокон. С использованием каменноугольного пека разработаны каменноугольные эмали для гидроизоляции и антикоррозионной защиты [79]. Расширяется применение пекового кокса при производстве изотропных углеродистых материалов для АЭС [80].

Большая часть каменноугольного пека потребляется алюминиевыми предприятиями для производства анодной массы и должна соответствовать требованиям к электродному пеку по ГОСТ 10200–83 [81].

Заключение к Главе 1

Объемы потребления поликарбоната возрастают с каждым годом, поэтому проблема утилизации отработанного поликарбоната является актуальной как с экономической, так и с экологической стороны. Интерес к переработке поликарбоната проявляется давно. В ряде работ с этой целью были исследованы различные способы утилизации.

Недостатками прямой вторичной переработки являются сложность стадии очистки отходов, ухудшение механических свойств и прозрачности поликарбоната из-за различных загрязнений.

В химических методах переработки поликарбоната основным продуктом является бисфенол А. К недостаткам процесса относятся необходимость использования высокого давления, применения расходуемых растворителей, реагентов, катализаторов, получение мономера - бисфенола А, загрязненного

побочными продуктами процесса, что осложняет возможность его повторного использования [82].

Наиболее жизнеспособным способом утилизации является пиролиз, т.к. в данной технологии не используются токсичные растворители, сложное оборудование, высокое давление. Недостатками данного способа являются низкий выход целевых продуктов пиролиза, высокий выход трудно утилизируемого коксообразного остатка. Применение водород-донорных растворителей таких как тетралин, позволяет частично решить эти проблемы. Однако водород-донорные растворители являются достаточно дорогими и их использование требует проведения процесса под давлением. Как обсуждалось выше, в качестве высококипящего водород-донорного растворителя может быть использован каменноугольный пек.

В связи с этим целью данной работы является изучение пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека для разработки процессов утилизации отработанного полимера и получения товарных продуктов.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Характеристика исходного сырья

В работе были использованы промышленный каменноугольный пек (П), поликарбонат (ПК) марки Lexan производства фирмы Sabic в виде гранул 3x2x2 мм, отработанные диски CD-R фирмы Verbatim и DVD-RW фирмы Mirex, бисфенол А.

Данные по элементному составу исходных соединений и характеристика каменноугольного пека по ГОСТ 10200-83 [83] приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики каменноугольного пека и поликарбоната.

Образец	Показатели по ГОСТ 10200-83				Элементный анализ, %					
	T _p , °C	α, %	α ₁ , %	V ^Г , %	С	Н	Ν	Ѕ	О*	С/Н атомное
П	72	28	7	59	91,89	4,31	1,80	0,59	1,41	1,78
ПК	-	-	-	-	75,59	5,51	0	0	18,90	1,14

*Примечание: *содержание кислорода определяли путем вычитания суммы содержания углерода, водорода, азота и серы из 100%.*

2.2 Методика проведения эксперимента

Термическую обработку поликарбоната проводили в изотермических условиях при 450°C в металлическом реакторе (загрузка от 18 г) при атмосферном давлении. Для лучшего теплообмена в реактор вместе с поликарбонатом была загружена металлическая стружка из стали марки СТ-3.

Термическую обработку каменноугольного пека, смесей каменноугольный пек-поликарбонат, каменноугольный пек-бисфенол А и каменноугольный пек-CD и DVD диски проводили в изотермических условиях в интервале температур 250-380°C в металлическом реакторе (рисунок 4) (загрузка от 69 до 90 г) при атмосферном давлении при интенсивном перемешивании пропеллерной мешалкой.

В реактор загружали исходные вещества в заданном соотношении, перемешивание включалось после расплавления каменноугольного пека и достижения температуры в реакторе 180-200°C.

Выделившиеся из реактора и сконденсированные жидкие продукты и остаток в реакторе взвешивали, количество газообразных продуктов определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе.

Перед загрузкой в реактор CD и DVD диски разрезались на кусочки (пластинки) размером 10-15 на 10-15 мм.

Смеси каменноугольного пека с поликарбонатом/бисфенолом A/CD(DVD) дисками и условия термообработки зашифрованы как ППК/БФ/CD(DVD)X_Y_Z, где X – процентное содержание поликарбоната/бисфенола A/CD(DVD) дисков в смеси каменноугольный пек – поликарбонат/бисфенол A/CD(DVD) диски; Y – температура, °C; Z – продолжительность термообработки, ч.

Пиролиз бисфенола А проводили в никелевой лодочке, в трубчатом реакторе из кварцевого стекла (рисунок 5), в токе азота при температуре 320°C в течении 1 ч. Твердые и жидкие продукты пиролиза смывались ацетоном, после чего ацетон был отогнан на водяной бане.

Термоокисление каменноугольного пека проводили в металлическом реакторе (рисунок 6) при 370°C и расходе воздуха 100 л/кг·ч в течении 2; 3 и 3,5 ч. Термоокисленные каменноугольные пеки и условия термообработки зашифрованы как П-X_Y_Z, где X – расход воздуха в л/кг·ч; Y – температура, °C; Z – продолжительность термообработки, ч.

Коксование каменноугольных пеков проводили в фарфоровом тигле с крышкой помещенном в коксовую засыпку в муфельном шкафу скорость подъема температуры до 570°C 0,5 °C/мин выдержка при заданной температуре 2ч.

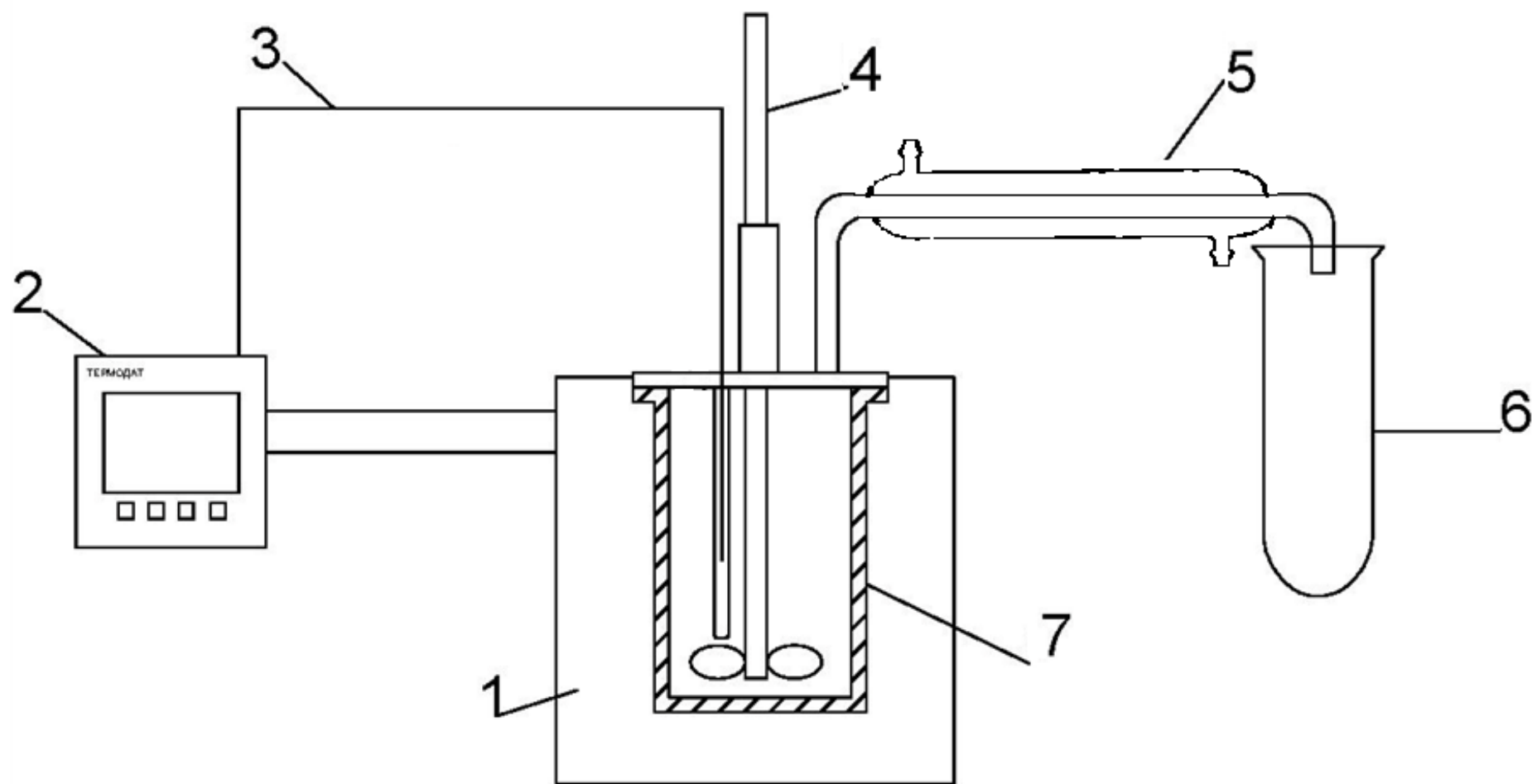


Рисунок 4. Схема установки пиролиза: 1 – Электрическая печь; 2 – терморегулятор фирмы «Термодат»; 3 – термопара; 4 – мешалка; 5 –холодильник; 6 – приемник жидких продуктов; 7 – металлический реактор.

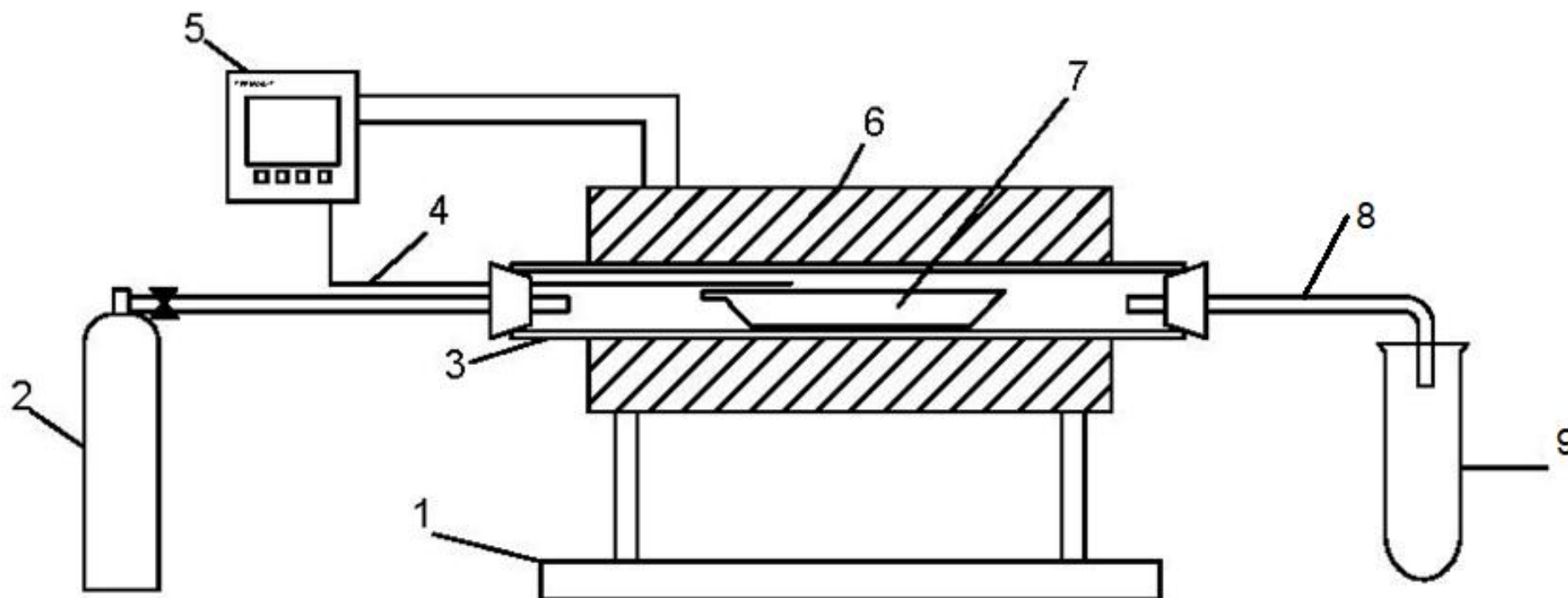


Рисунок 5. Схема установки пиролиза бисфенола А и химической активации: 1 – подставка; 2 – баллон с азотом; 3 – трубчатый реактор; 4 – термопара; 5 – терморегулятор фирмы «Термодат»; 6 – электрическая печь; 7 – никелевая лодочка; 8 – холодильник; 9 – приемник жидких продуктов (для пиролиза бисфенола А).

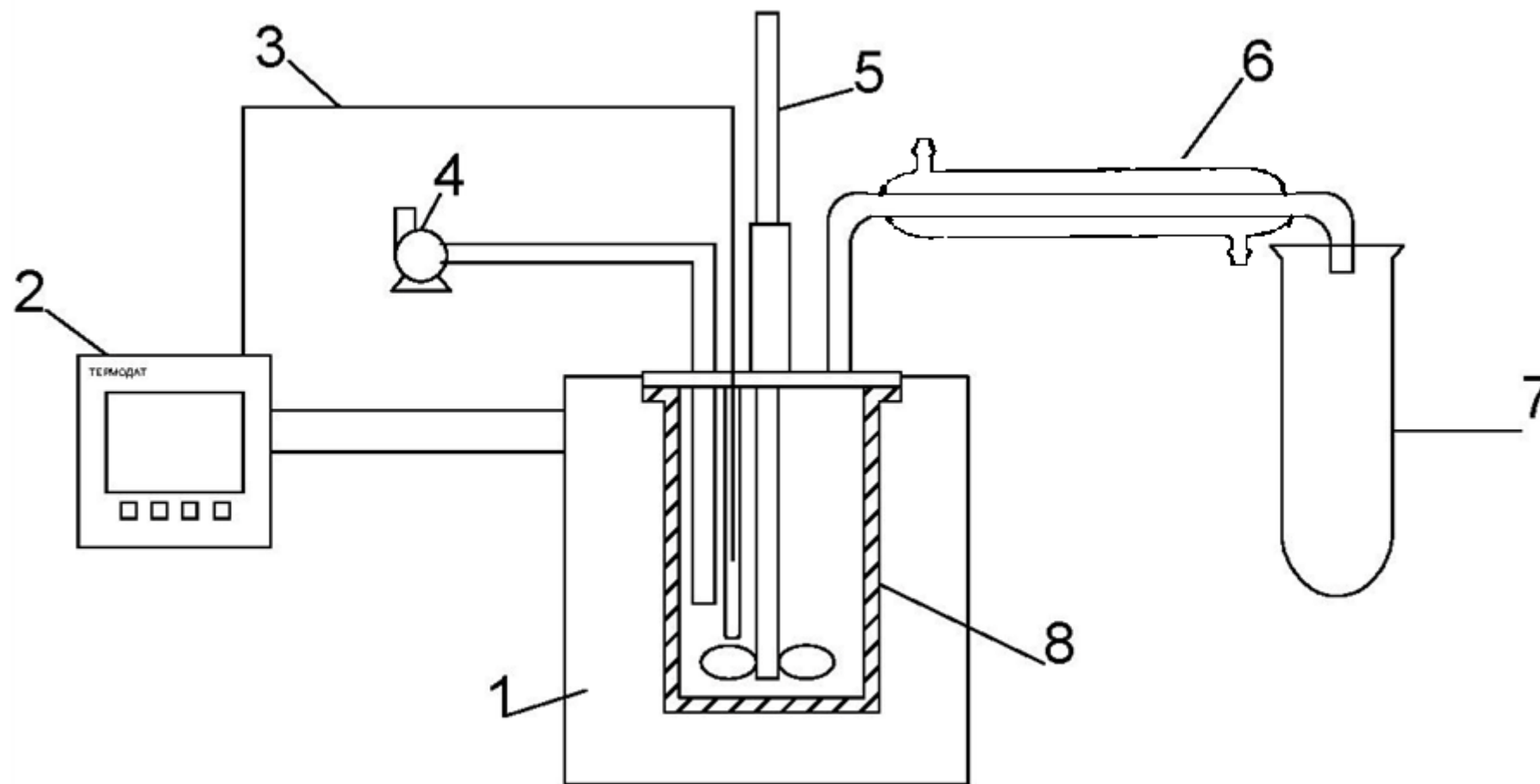


Рисунок 6. Схема установки окисления. 1 – электрическая печь; 2 – терморегулятор фирмы «термодат»; 3 – термопара; 4 – насос для подачи воздуха; 5 – мешалка; 6 – холодильник; 7 – приемник жидких продуктов; 8 – металлический реактор.

Химическую активацию остатков пиролиза или полученных при 260°C смесей каменноугольного пека с поликарбонатом термообработкой с гидроксидом калия проводили в никелевой лодочке в трубчатом реакторе из нержавеющей стали (рисунок 5). Образцы тщательно растирали с твердым КОН в массовом соотношении 1:2, 1:3 и 1:4 соответственно и проводили термовыдержку в токе азота (0,2 л/мин) при 800°C в течение 2 ч при скорости нагрева 5°C/мин. Загрузка сырья для активации 5,0 – 5,5 г.

2.3 Методы исследования исходного сырья и продуктов пиролиза

2.3.1 Газожидкостная хроматография

Для идентификации жидких продуктов пиролиза использовали газовый хроматограф/масс-спектрометр «Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI» (США) (ГХ-МСД) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором в режиме электронной ионизации (70 эВ), кварцевой капиллярной колонкой HP5-MS (полидиметилсилоксан, 5 % фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм. Начальная температура колонки 40°C (выдержка 3 мин), нагрев со скоростью 10°C/мин до 290°C (выдержка 30 мин). Температура испарителя 250°C, переходной камеры 280°C, масс-спектрометрического источника - 230°C, квадруполь - 250°C. Газ-носитель – гелий, деление потока 1:50, расход через колонку 1,0 мл/мин. Регистрация хроматограмм по полному ионному току при сканировании в диапазоне масс 20–1000Da. Идентификацию проводили с привлечением библиотеки масс-спектров NIST05 и на основании анализа индивидуальных веществ.

Для количественной оценки содержания продуктов реакций выполнили анализ реакционных смесей с использованием газового хроматографа «Shimadzu GC 2010» (Япония) с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПВД), кварцевой капиллярной колонкой GsBP-5MS (полиметилсилоксан, 5 % фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Начальная температура колонки 40°C (выдержка 3 мин), далее нагрев со скоростью 10°C/мин до 280°C (выдержка 20 мин). Температура испарителя 250°C, детектора 300°C. Газ-носитель – азот, деление 1:30, расход через колонку 1,0 мл/мин. Расчеты проводили методом внутренней нормализации по площадям пиков.

2.3.2 ИК-Фурье спектроскопия

ИК-спектры твердых остатков пиролиза получены на спектрометре с преобразователем Фурье «Perkin-Elmer Spectrum BX-II» методом ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения. Образцы для записи спектров готовились путем нанесения тщательно измельченного образца тонким слоем на специальную пластину-держатель. Полученные данные соответствуют литературным [5,84]

Таблица 2. Колебания связей в поликарбонате

Полоса, см ⁻¹	Отнесение полосы
3652,	Валентное колебание гидроксильной группы
3010-3040	Валентные колебания С-Н связей в ароматических кольцах
2970, 2860	Асимметричное колебание С-Н в изопропильной группе
1778	Колебание С=О в карбонатной группе
1740	Колебание С=О в ароматических сложных эфирах
1508, 1600	Колебание С=С связи в бензольном кольце
1176	Колебание С-О связи фенолов
1222, 1187	Колебания гем-диметильной группы
1252	Деформационные колебания гидроксильной группы
700-900	Деформационные колебания С=С связи ароматического кольца

2.3.3 Термогравиметрический анализ с ИК-Фурье спектроскопией

Термогравиметрический анализ проводили на приборе «TGA/DSC1 Mettler Toledo» в токе аргона со скоростью 60 мл/мин в интервале от 20 до 850°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Образец смеси поликарбоната с каменноугольным пеком готовили при 250°C в металлическом реакторе при атмосферном давлении при интенсивном перемешивании расплава пропеллерной мешалкой. Образец смеси бисфенола А с каменноугольным пеком готовили механическим перемешиванием в агатовой ступке в массовом соотношении 3:10 (23% бисфенола А).

ИК спектры отходящих паров и газов поликарбоната и смеси поликарбонат–каменноугольный пек, образующихся при термогравиметрическом анализе, зарегистрированы на приборе Nicolet iS10 с TGA/FT-IR приставкой фирмы ThermoScientific (температура газовой линии и газовой ячейки 220°C).

2.3.4 Элементный анализ

Определение содержания углерода, водорода и азота в твердом остатке пиролиза проводили на автоматическом анализаторе «CHN PE 2400-II» фирмы «Perkin Elmer Instruments». Содержание серы определяли методом барийметрического титрования. Содержание кислорода определяли путем вычитания суммы содержания углерода, водорода, азота и серы из 100%.

2.3.5 Анализ каменноугольного пека и твердого остатка пиролиза смеси поликарбоната (бисфенола А) с каменноугольным пеком по ГОСТ 10200-83

Каменноугольный пек и твердый остаток пиролиза смеси поликарбоната (бисфенола А) с каменноугольным пеком анализировали по ГОСТ 10200-83 [83].

Температура размягчения (T_r , метод «Кольцо и Стержень») ГОСТ 9950-83 [85];

Выход летучих веществ (V^I) – ГОСТ 9951-73 [86];

Содержание веществ нерастворимых в:

Толуоле (α -фракция) – ГОСТ 7847-73 [87];

Хинолине (α_1 -фракция) – ГОСТ 10200-83 [83].

2.3.6 Определение характеристик сорбентов

Удельную поверхность и параметры пористой структуры активированных образцов, сорбентов, определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77K на приборе ASAP 2020 V3.01 Н. Для характеристики сорбентов также использовали стандартные методы «Определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому и метиленовому синему» по ГОСТ 4453-74 [88] и «Определение адсорбционной активности по йоду» по ГОСТ 6217-74 [89].

2.3.7 Определение микроструктуры коксов

Микроструктура коксов определялась по ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры» [90] с использованием микроскопа Olympus BX51 (100-кратное увеличение) в поляризованном отраженном свете.

Глава 3. Исследование закономерностей пиролиза (термического сольволиза) поликарбоната в каменноугольном пеке в сравнении с пиролизом полимера без растворителя

3.1 Дифференциально-термогравиметрический анализ

На рисунке 7 приведены кривые ТГ и ДТГ каменноугольного пека, поликарбоната и образца ППК23-260-0,5. Данные, характеризующие потерю массы этих материалов в различных температурных интервалах, выход коксового остатка при 850°C и температуры максимума скорости потери массы, представлены в таблице 3.

Пиролиз поликарбоната протекает в две стадии: первая стадия – интенсивная потеря массы в интервале температур 430-530°C, далее следует вторая стадия - медленная потеря массы. Начало разложения поликарбоната наблюдается около 400°C, до 400°C имеет место потеря массы 1,5%, максимум скорости потери массы при 500°C. Для каменноугольного пека до 300°C имеет место потеря массы 12%, на кривой ДТГ широкий максимум скорости потери массы при 380°C. Для смеси ППК23-260-0,5 до 300°C имеет место потеря массы 11%, кривая ТГ в области температур 340-480°C лежит значительно ниже кривой ТГ для каменноугольного пека, основной максимум скорости потери массы находится при 380°C. Как видно из рисунка 7 и данных таблицы 3 при пиролизе смеси наблюдаются сильные отклонения от аддитивности: в интервалах до 300 и 300-400°C потеря массы превышает значения, рассчитанные по аддитивности, в интервале 400-850°C потеря массы ниже аддитивного значения. Выход коксового остатка при 850°C для смеси выше аддитивного.

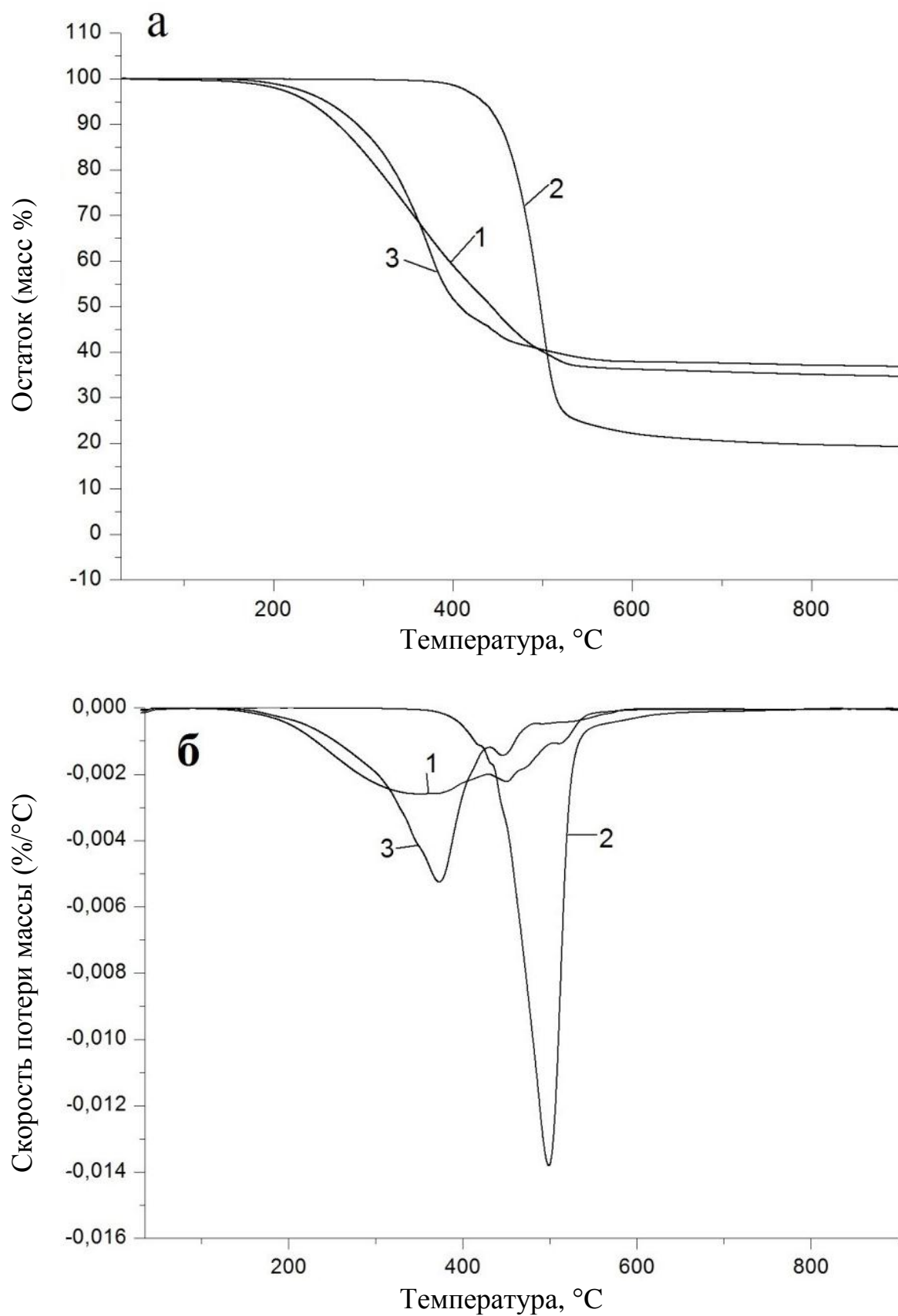


Рисунок 7. – (а) ТГ и(б) ДТГ кривые каменноугольного пека (1), поликарбоната (2) и образца ППК23-260-0,5 (3).

Таблица 3. Потеря массы в различных температурных интервалах, значение коксового остатка при 850°C и температура максимума скорости потери массы для поликарбоната, каменноугольного пека и смеси каменноугольный пек-поликарбонат.

	ПК	П	ППК23-260-0,5
Коксовый остаток при 850°C (масс, %)	19	32	37 (29)
Потеря массы до 300°C (масс, %)	0	12	11 (9)
Потеря массы 300-400°C (масс, %)	1,5	27	37 (21)
Потеря массы 400-850°C (масс, %)	79,5	28,5	14,5 (40)
Максимум скорости потери массы, °C	500	380	380

Примечание: в скобках приведены значения по аддитивности

Результаты термогравиметрического исследования показывают, что проведение пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека снижает температуру максимума скорости потери массы полимера с 500 до 380°C. В то же время при совместном пиролизе образуются соединения с более высоким коксовым остатком, чем у исходного каменноугольного пека.

3.2 Анализ летучих продуктов термической деструкции методами ИК спектроскопии

На рисунках 8 и 9 представлены ИК спектры паров соединений, выделяющихся в газовую фазу при нагреве поликарбоната и смеси ППК23-260-0,5 при различных температурах и соответствующих значениях потери массы. На рисунке 9 также приведен для сравнения спектр паров смеси фенола и *n*-изопропилфенола, который аналогичен спектру органических продуктов пиролиза поликарбоната и смеси ППК23-260-0,5.

Полосы поглощения органических соединений при пиролизе поликарбоната появляются при 420°C и принадлежат фенолам, а именно, полоса при 3652 см⁻¹ принадлежит валентному колебанию гидроксильной группы О-Н, поглощение в области 3010-3040 см⁻¹ - деформационные колебания С-Н связей в ароматических кольцах, полосы около 1600 и 1510 см⁻¹ – колебаниям С_{Ar}-С_{Ar} связи бензольного кольца, полосы при 1252 см⁻¹ и 1176 см⁻¹ – принадлежат колебанию связи С-О в фенолах. Полоса поглощения при 2969 см⁻¹ соответствует асимметричным колебаниям С-Н в изопропильной группе, полосы в области 700-900 см⁻¹ – деформационным колебаниям С_{Ar}-С_{Ar} ароматического кольца.

Полосы поглощения выделяющихся летучих компонентов фенольного характера при пиролизе смеси ППК23-260-0,5 появляются при значительно более низких температурах (330°C), чем при пиролизе поликарбоната, что соответствует данным, полученным методом термогравиметрического анализа. Полициклические ароматические соединения каменноугольного пека, которые могут входить в состав летучих продуктов пиролиза смеси каменноугольный пек-поликарбонат, из-за низкой летучести и отсутствия фенольных групп не оказывают существенного влияния на вид ИК спектра летучих соединений, выделяющихся при деструкции поликарбоната.

Полосы поглощения СО₂ при 2328–2362 см⁻¹ -наблюдаются на всех спектрах летучих продуктов во всем температурном интервале, аналогично работе [60].

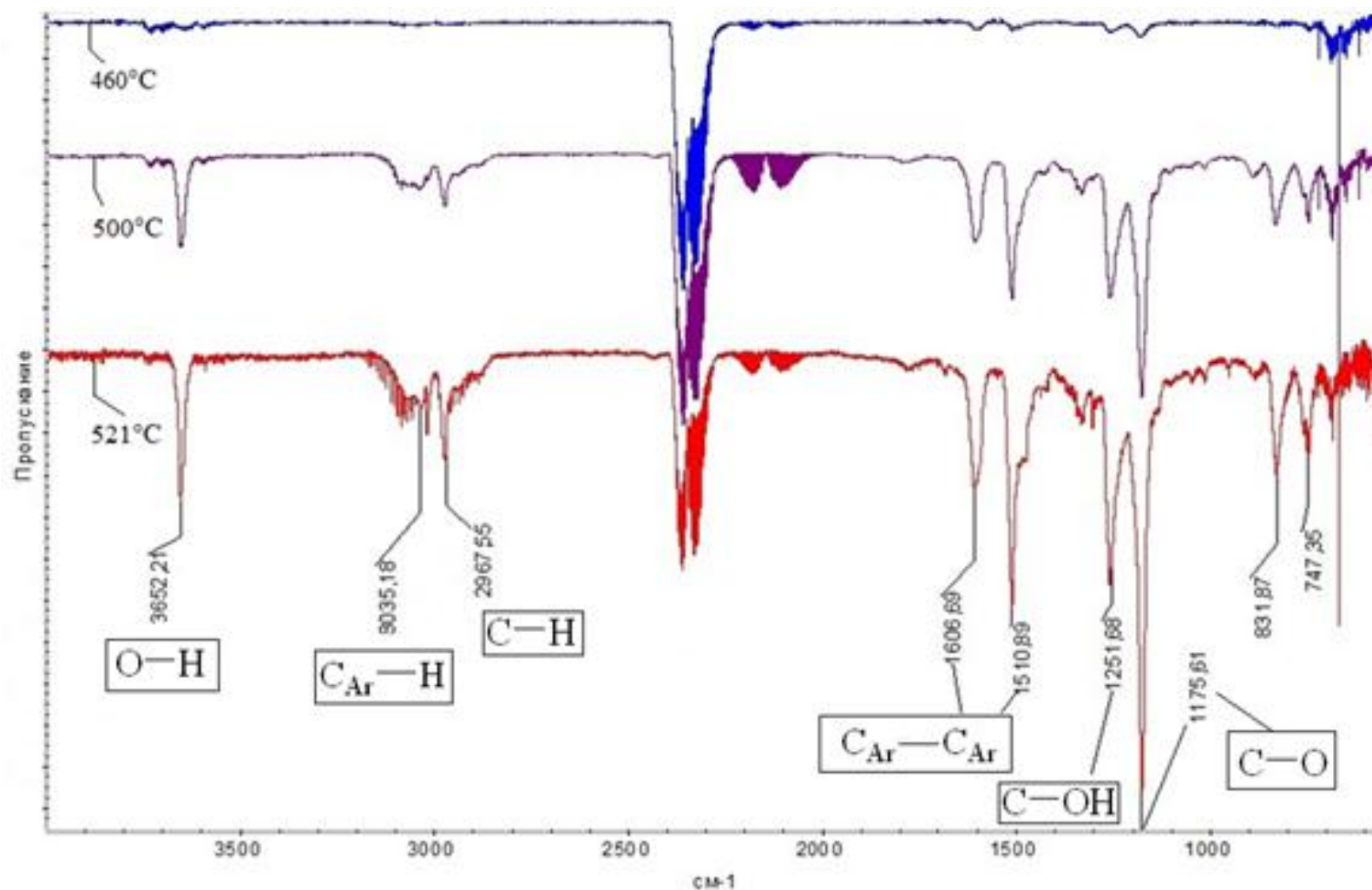


Рисунок 8. – ИК – Фурье спектры летучих продуктов пиролиза поликарбоната при температурах: 460°C - потеря массы 10%, 500°C - потеря массы 53%, 521°C - потеря массы 73%

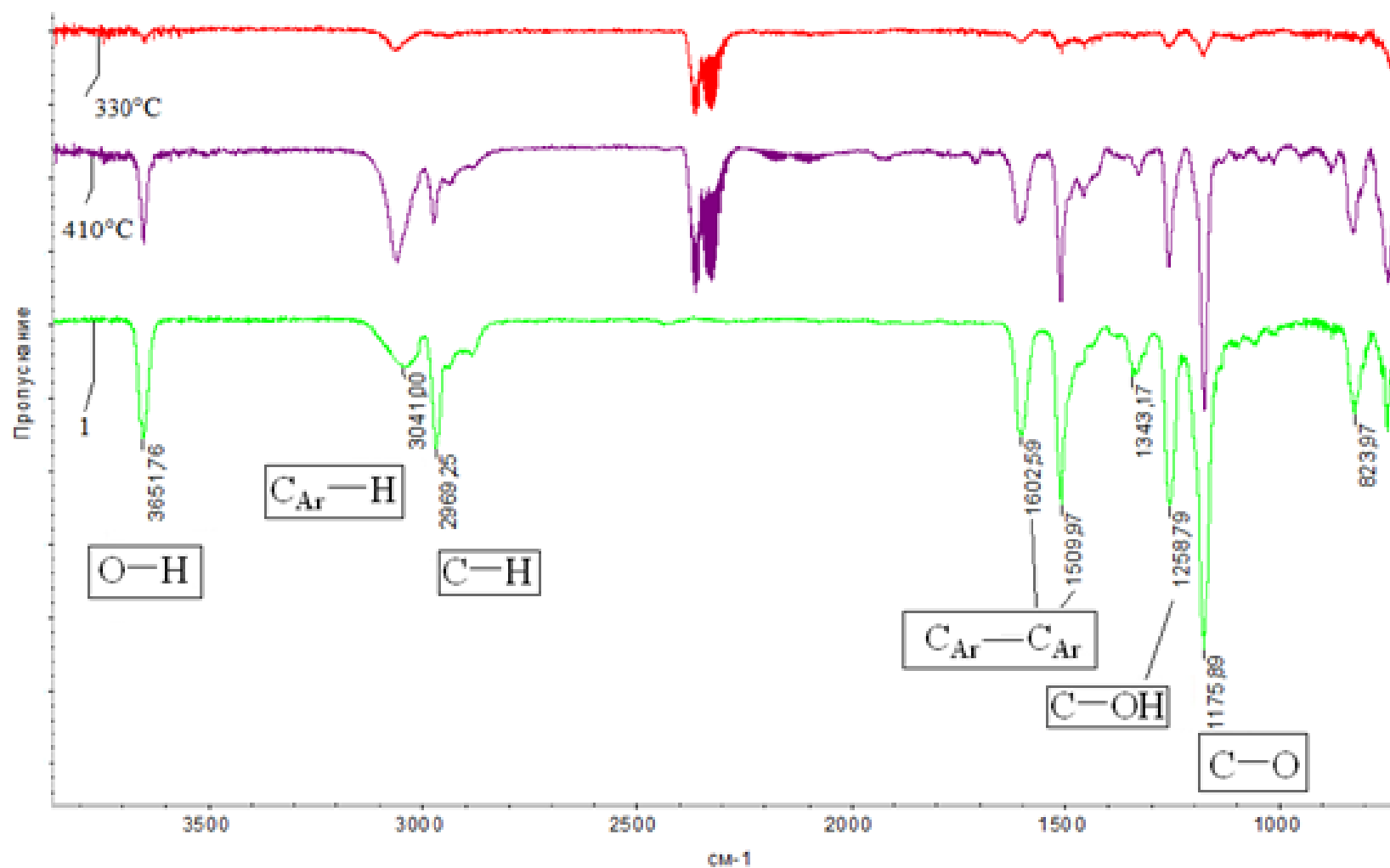


Рисунок 9. – ИК – Фурье спектры летучих продуктов пиролиза смеси ППК23-260-0,5 при температурах: 330°C - потеря массы 16%, 410°C потеря массы 50%, 1 - спектр паровой фазы жидких продуктов смеси ППК-23-380-1

3.3 Термическая обработка каменноугольного пека, поликарбоната и смесей каменноугольный пек-поликарбонат в реакторе

Результаты пиролиза поликарбоната, каменноугольного пека и смесей каменноугольный пек-поликарбонат в реакторе приведены в таблице 4, зависимости количества выделившихся жидких продуктов от времени термообработки - на рисунке 10.

Таблица 4. Материальный баланс пиролиза каменноугольного пека, поликарбоната и смесей каменноугольный пек-поликарбонат

Образец	Масса загрузки, г		Выход, %		
	П	ПК	Остаток пиролиза	Жидкие продукты	Газы
ПК450-2	0	18,0	51,7	16,7	31,7
ПЗ80-1	60,2	0	98,7	0,3	1,0
ППК23-320-1	60,2	18,0	84,7	12,8(55,6)	2,6
ППК13-350-1	60,8	9,0	88,5	5,9 (45,6)	5,6
ППК23-350-1	60,2	18,0	78,8	17,1 (74,4)	4,1
ППК33-350-1	59,6	30,0	73,0	22,3 (66,7)	4,7
ППК13-380-1	60,0	9,0	80,6	15,5 (118,9)	3,9
ППК23-380-1	60,4	18,0	74,0	22,4 (97,8)	3,6
ППК28-380-1	60,0	24,0	72,1	26,0 (90,8)	1,9
ППК33-380-1	60,0	30,0	64,7	29,6 (88,7)	5,8
ППК23-320-1-380-1	60,8	18,2	80,0	17,0 (73,6)	3,0
ППК23-380-0,5	60,8	18,0	78,4	19,0 (83,3)	2,5

Примечание: в скобках указан выход в расчете на загрузку поликарбоната; количество газов определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе.

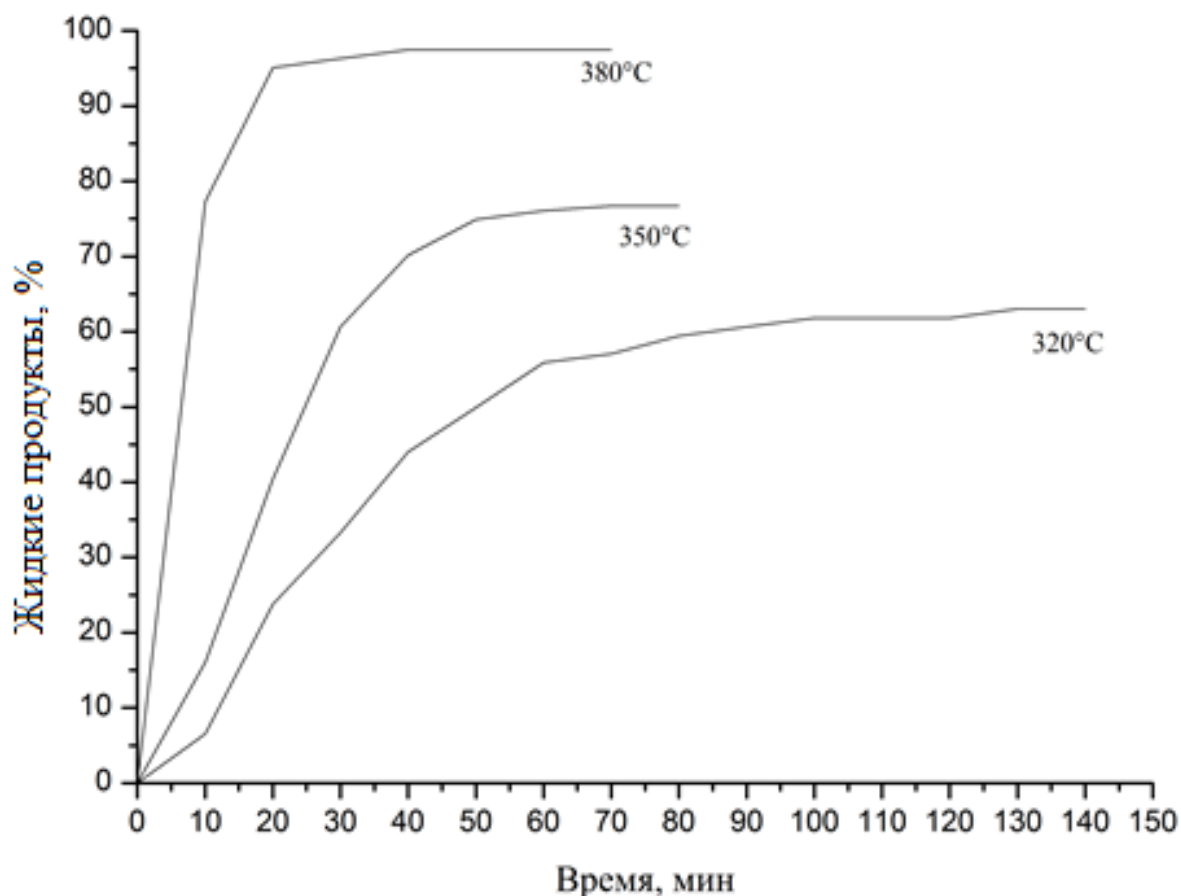


Рисунок 10. Зависимость количества жидких продуктов при пиролизе смеси ППК23 от времени при 320, 350 и 380°C.

Термическая деструкция поликарбоната с выделением газообразных и жидких продуктов наблюдается при температурах выше 400°C, и в течение 2 ч при 450°C выход жидких продуктов составляет 17%, газов - 32%, остатка в реакторе - 51%.

При термообработке смесей каменноугольный пек-поликарбонат при 380°C происходит интенсивное выделение жидких продуктов, которое заканчивается для смеси каменноугольный пек-поликарбонат в течение 40 мин (рисунок 10).

Количество жидких продуктов для образца ППК23-380-1 в расчете на поликарбонат составило 98 масс %, для образца ППК33-380-1 - 89 масс %. Жидкие продукты состоят преимущественно из продуктов деструкции поликарбоната, а также летучих соединений каменноугольного пека.

Количество летучих продуктов (сумма жидких продуктов и газов), выделившихся в результате термообработки в реакторе одного каменноугольного пека при 380°C в течение 1 ч, составляет 0,3 %. Нельзя исключить увеличения летучести компонентов каменноугольного пека в присутствии паров фенольных продуктов, образовавшихся из поликарбоната. Количество остатка в реакторе несколько ниже количества каменноугольного пека в составе смеси, загруженной в реактор. Количество неконденсируемых газов увеличивается с содержанием поликарбоната в смеси.

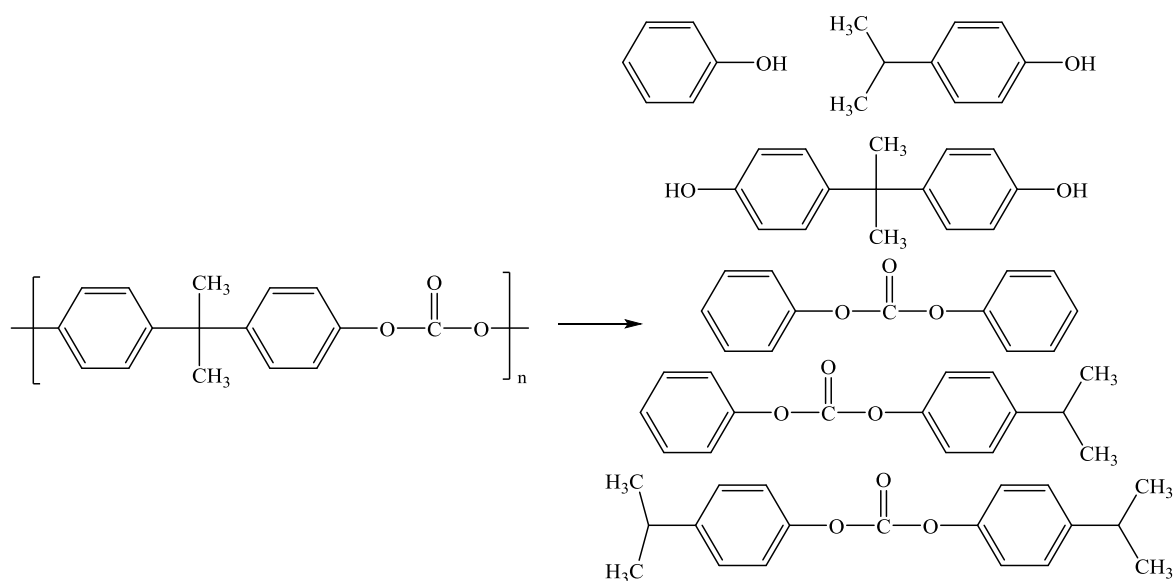
Снижение температуры процесса до 350 и 320°C приводит к уменьшению количества жидких продуктов, относительно загруженного в реактор поликарбоната в составе смеси каменноугольный пек-поликарбонат, и увеличению количества остатка в реакторе, относительно загруженного каменноугольного пека, особенно при 320°C. Как видно из рисунка 10, выделение жидких продуктов при 350 и 320°C происходит медленно и не заканчивается в течение 1 ч.

При термообработке смеси каменноугольный пек-поликарбонат при 320°C в течение 1 ч с последующей термообработкой при 380°C в течение 1 ч (образец ППК23-320-1-380-1) повышение температуры привело к дополнительному выделению дистиллятных продуктов, но, по сравнению с образцом ППК23-380-1, общее количество дистиллятных продуктов составило 73,6% против 97,8%, и увеличилась масса остатка в реакторе до 80% против 73,8%. Таким образом, термообработка поликарбоната в каменноугольном пеке при пониженных температурах приводит к образованию более термоустойчивых соединений, чем исходный поликарбонат, неразлагающихся полностью при 380°C.

3.4 Исследование жидких продуктов пиролиза поликарбоната и смесей каменноугольный пек – поликарбонат

Хроматограмма жидких продуктов пиролиза поликарбоната приведена на рисунке 11. Основными компонентами жидких продуктов при 450°C являются фенол и *n*-изопропилфенол, в значительно меньших количествах содержатся *n*-трет-бутилфенол, бисфенол А, а также соединения с карбонатной группой (схема 9). Количество *n*-изопропилфенола значительно ниже количества фенола. Эти результаты согласуются с результатами работы [4]. Соединения с карбонатной группой при пиролизе поликарбоната обнаружены методом ГХ/МС в работе [60]. *n*-трет-бутилфенол используется в качестве регулятора молекулярной массы в ходе синтеза поликарбоната в растворе [32].

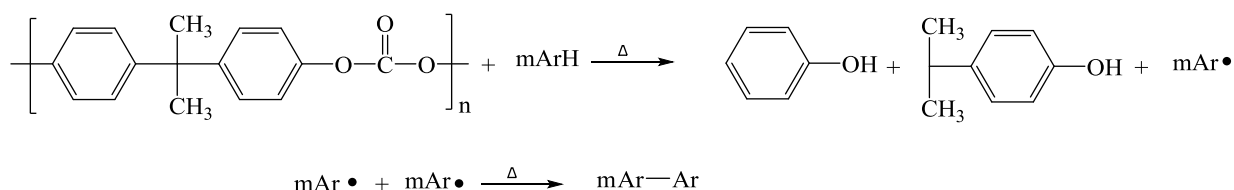
Схема 9



Хроматограмма жидких продуктов пиролиза смеси каменноугольный пек-поликарбонат приведена на рисунке 12. Количественные данные по составу жидких продуктов, полученных при пиролизе поликарбоната и смеси каменноугольный пек-поликарбонат, приведены в таблице 5. Особенности состава жидких продуктов пиролиза смесей каменноугольный пек-поликарбонат является отсутствие соединений с карбонатной группой (схема

10), а также присутствие в небольших количествах полициклических ароматических соединений ($\tau > 19$ мин), входящих в состав каменноугольного пека.

Схема 10



Примечание: Ar – соединения каменноугольного пека

Как видно из таблицы 5, суммарное содержание фенола и *n*-изопропилфенола в жидких продуктах пиролиза смесей каменноугольный пек-поликарбонат при 350°C и 380°C составляет 88-90%, содержание *n*-трет-бутилфенола - 1-1,6%, остальное, преимущественно, низкомолекулярные ароматические соединения, испарившиеся из каменноугольного пека. При 320°C выделение низкомолекулярных ароматических соединений из каменноугольного пека незначительно, и сумма фенольных соединений в жидких продуктах составляет 94,6%, причем содержание *n*-изопропилфенола ниже содержания фенола. При пиролизе смеси ППК23-320-1 количество жидких продуктов соответствует примерно половине поликарбоната, загруженного в реактор, состав жидких продуктов, выделившихся в этом же опыте при повышении температуры в реакторе до 380°C, существенно отличается по более высокому отношению *n*-изопропилфенол/фенол

Таблица 5. Состав жидких продуктов пиролиза поликарбоната и смесей каменноугольный пек-поликарбонат

Соединение	Относительная площадь пика, %									
	ПК450-2	ППК23-320-1	ППК13-350-1	ППК23-350-1	ППК33-350-1	ППК13-380-1	ППК23-380-1	ППК33-380-1	ППК23-320-1-380 -1	
									320°C	380°C
Фенол	69,4	59,3	45,9	42,4	47,9	32,9	42,7	39,9	55,9	25,9
<i>n</i> -изопропилфенол	20,3	34,1	42,7	47,8	39,7	23,6	45,1	20,5	33,5	57,6
<i>n</i> -третбутил фенол	0,8	1,2	1,3	1	1,6	1	-	1,2	1,6	0,8
бисфенол А	1,1	-	-	-	1,2	-	-	-	0,4	-
другие соединения*	8,4	5,4	10,1	9,8	9,6	42,5	12,2	38,4	8,6	15,7

Примечание: *Для смесей каменноугольный пек-поликарбонат - низкомолекулярные ароматические соединения каменноугольного пека

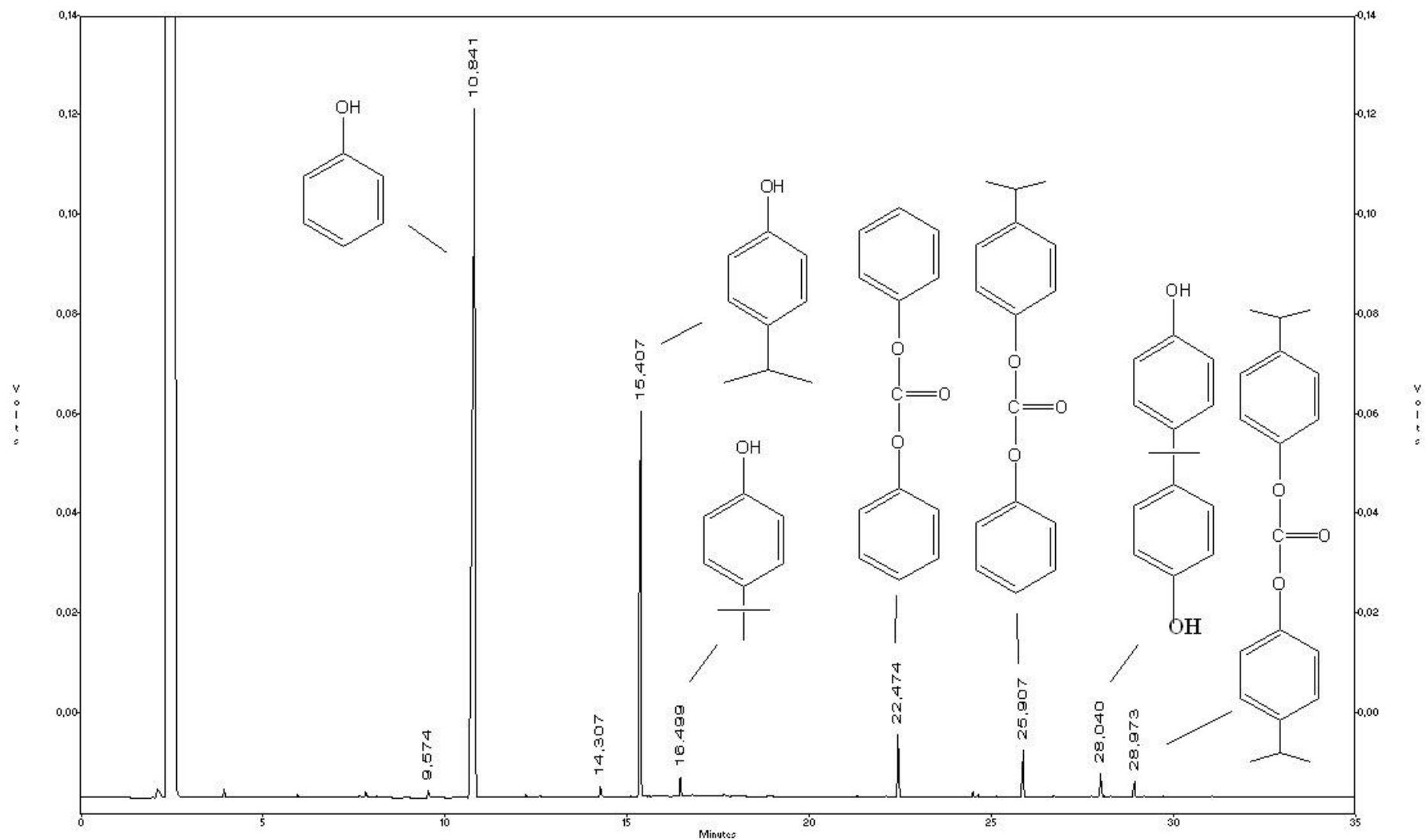


Рисунок 11. Хроматограмма жидких продуктов образца ПК450-2.

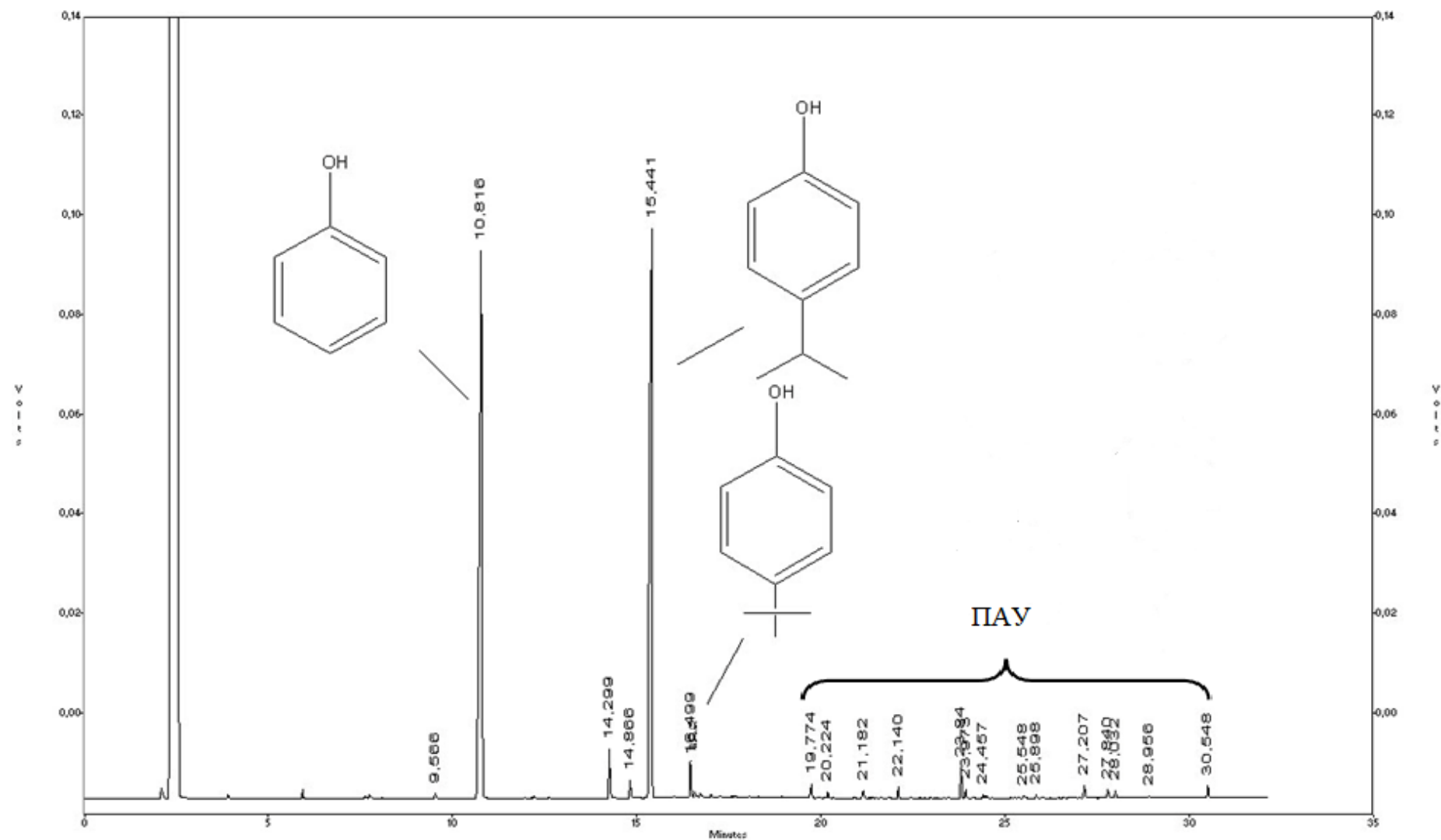


Рисунок 12. Хроматограмма жидких продуктов пиролиза образца ППК23-380-1.

3.5 Анализ остатков пиролиза в реакторе смесей каменноугольный пек – поликарбонат

Данные элементного анализа (таблица 6) показывают, что при увеличении температуры обработки смесей каменноугольный пек-поликарбонат с 320 до 380°C отношение С/Н (атомное) в остатках пиролиза возрастает. В то же время, содержание кислорода как элемента в остатках пиролиза по сравнению с исходным каменноугольным пеком несколько возрастает только при температуре обработки 320°C.

Таблица 6. Элементный анализ остатков пиролиза в реакторе

Образец	Элементный состав, %					С/Н атомное
	С	Н	N	S	O*	
ПК	75,59	5,51	0	0	18,90	1,14
ПК450-2	79,91	3,91	0	0	16,18	1,70
П	91,89	4,31	1,80	0,59	1,41	1,78
ППК23-320-1	91,41	4,32	1,68	0,52	2,07	1,76
ППК13-350-1	91,56	4,41	1,89	0,49	1,65	1,73
ППК23-350-1	92,22	4,21	1,79	0,59	1,19	1,82
ППК33-350-1	91,01	4,30	1,69	0,61	2,39	1,76
ППК13-380-1	92,62	4,01	1,79	0,59	0,99	1,92
ППК23-380-1	92,35	4,07	1,69	0,58	1,31	1,89
ППК28-380-1	91,89	3,99	1,71	0,52	1,89	1,92
ППК33-380-1	92,10	3,61	1,69	0,61	1,99	2,13

Примечание: *содержание кислорода определяли путем вычитания суммы содержания углерода, водорода, азота и серы из 100%.

Характеристики остатков пиролиза в реакторе каменноугольного пека и его смесей с поликарбонатом по ГОСТ 10200-83 [83] приведены в таблице 7.

Таблица 7. Характеристика остатков пиролиза в реакторе по ГОСТ 10200-83 [83]

Образец	Показатели по ГОСТ 10200-83				
	Тр, °С	α , %	α_1 , %	V^T , %	зола, %
ПЗ80-1	77	31,1	8,1	55,3	0,1
ППК23-320-1	116	42,7	7,2	52	0,1
ППК13-350-1	96	34,8	4,7	55,2	0,1
ППК23-350-1	133	47	13	52	0,1
ППК33-350-1	165	53	18	48	0,1
ППК13-380-1	132	45,1	21,4	55,4	0,1
ППК23-380-1	161	54,5	30,7	42	0,1
ППК28-380-1	190	54	31,5	41,6	0,1
ППК33-380-1	260	61,5	34,1	37,3	0,1
ППК23-320-1-380 -1	138	49	29	46	0,1
ППК23-380-0,5	142	47,6	16,9	47	0,1

Примечание: Тр – температура размягчения по «кольцу и стержню»; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α_1 – массовая доля нерастворимых в хиолине веществ; V^T – выход летучих веществ при 850°С.

При термообработке каменноугольного пека в течение 1 ч при 320°С его характеристики не изменяются. При термообработке при температуре 380°С температура размягчения каменноугольного пека возрастает с 72 до 77°С,

содержание α – фракции с 28 до 31,1%, выход летучих веществ снижается с 59 до 55,3%.

При пиролизе смеси каменноугольный пек-поликарбонат в интервале температур 320-380°C происходит более сильное изменение характеристик остатка в реакторе по сравнению с изменениями при термообработке одного каменноугольного пека: растут значения температуры размягчения, содержания α - и α_1 - фракций, уменьшается выход летучих веществ. Повышение содержания поликарбоната в смеси приводит к более сильному изменению характеристик каменноугольного пека. Поскольку при 380°C масса остатка пиролиза после реакции не возрастает и продукты деструкции поликарбоната в виде фенольных продуктов и газов удаляются из реактора, причиной изменения характеристик каменноугольного пека, вероятно, является химическое взаимодействие составляющих его соединений с продуктами деструкции поликарбоната при совместном пиролизе. Происходит перенос водорода от соединений каменноугольного пека к продуктам термической деструкции поликарбоната с образованием фенолов и одновременным протеканием реакций поликонденсации соединений каменноугольного пека с образованием веществ нерастворимых в толуоле и хинолине. Перенос водорода от каменноугольного пека к продуктам деструкции полимеров при совместном пиролизе установлен на примере полистирола [10], полиэтилена и полипропилена [13].

Поскольку при пиролизе смесей каменноугольный пек-поликарбонат при 320 и 350°C масса остатка в реакторе больше, чем масса каменноугольного пека в смеси, наряду с реакциями переноса водорода от каменноугольного пека к продуктам деструкции поликарбоната с образованием фенолов, выделяющихся из реактора, происходит деструкция поликарбоната с образованием соединений, остающихся в остатке.

ИК-Фурье спектры каменноугольного пека, поликарбоната и остатков пиролиза смесей каменноугольный пек-поликарбонат приведены на рисунках 13-14.

ИК – Фурье спектры остатков пиролиза смесей каменноугольный пек-поликарбонат при 350 и 380°C аналогичны спектру каменноугольного пека. Отсутствие характеристичной для поликарбоната полосы поглощения при 1768 см^{-1} (группа -O-CO-O-) свидетельствует о полной деструкции полимера. На ИК спектре образца ПК450-2 (рисунок 13) также отсутствует полоса 1768 см^{-1} , но появилась новая полоса 1731 см^{-1} , возможно принадлежащая сложноэфирной группе [84,91]. Появление поглощения при 1740 см^{-1} с уменьшением интенсивности полосы карбонатной группы при 1778 см^{-1} для твердого остатка пиролиза поликарбоната без растворителя отмечено при температуре 440°C в работе [5].

На спектре остатка ППК23-320-1 (рисунок 14) присутствует ряд полос поглощения, характерных для поликарбоната [5,92]. Интенсивное поглощение в области 1160-1225 см^{-1} состоит из полос с максимумами при 1222, 1187 и 1161 см^{-1} и соответствует по положению и относительной интенсивности максимумов аналогичному поглощению поликарбоната. Поглощение при 2956 и 2860 см^{-1} принадлежит ассиметричному колебанию C-H в изопропильной группе, полоса 1509 см^{-1} - колебаниям $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ связи в бензольном кольце.

В тоже время, резко снижается интенсивность поглощения группы -O-CO-O- при 1768 см^{-1} относительно полос поглощения в области 1160-1225 см^{-1} с одновременным появлением поглощения при 1739 см^{-1} . Эти изменения свидетельствуют о реакции карбонатной группировки поликарбоната с реакционноспособными соединениями каменноугольного пека с образованием соединений со сложноэфирной (1739 см^{-1}) и эфирной (1160-1225 см^{-1}) группами.

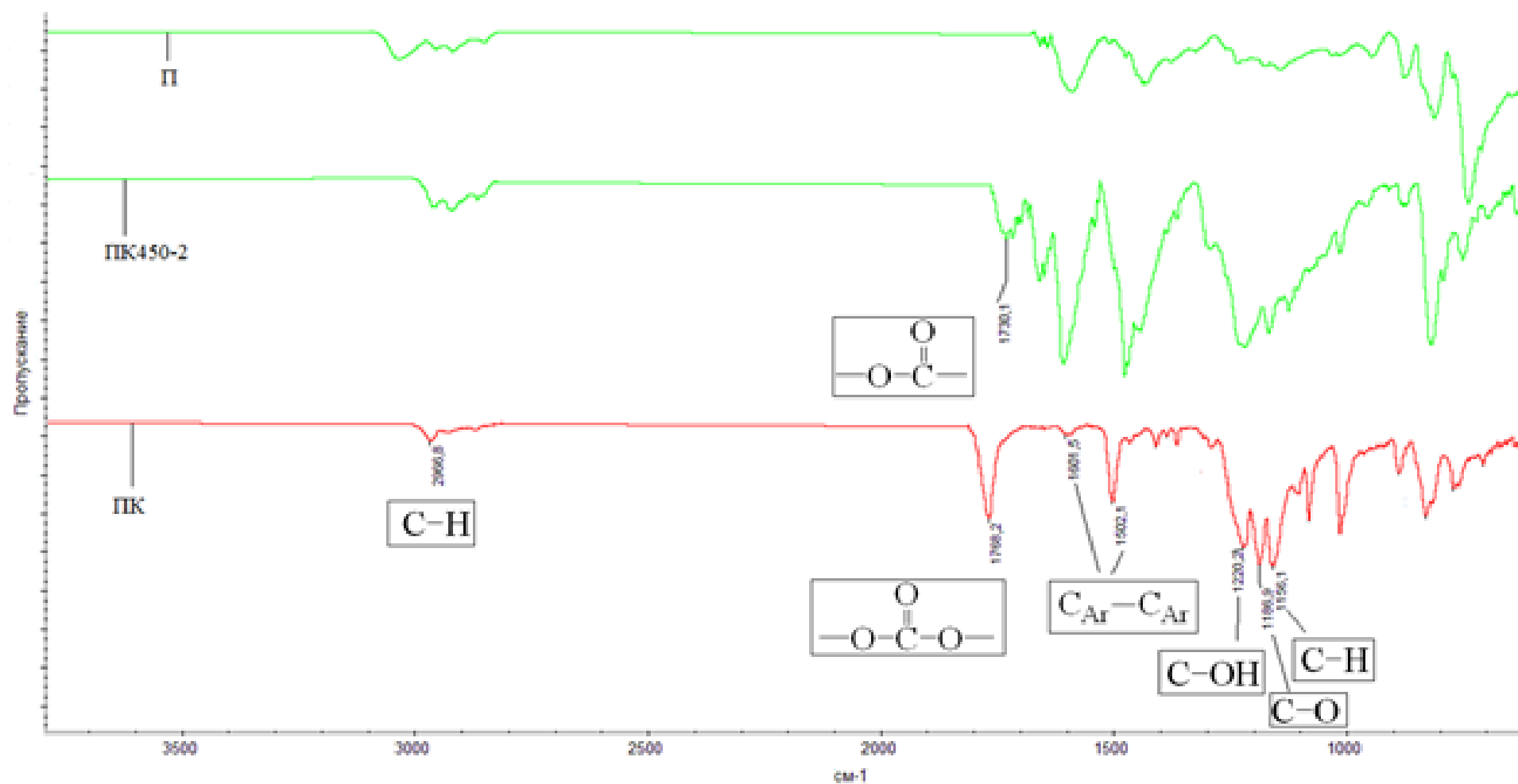


Рисунок 13. ИК – Фурье спектр каменноугольного пека, поликарбоната и ПК450-2.

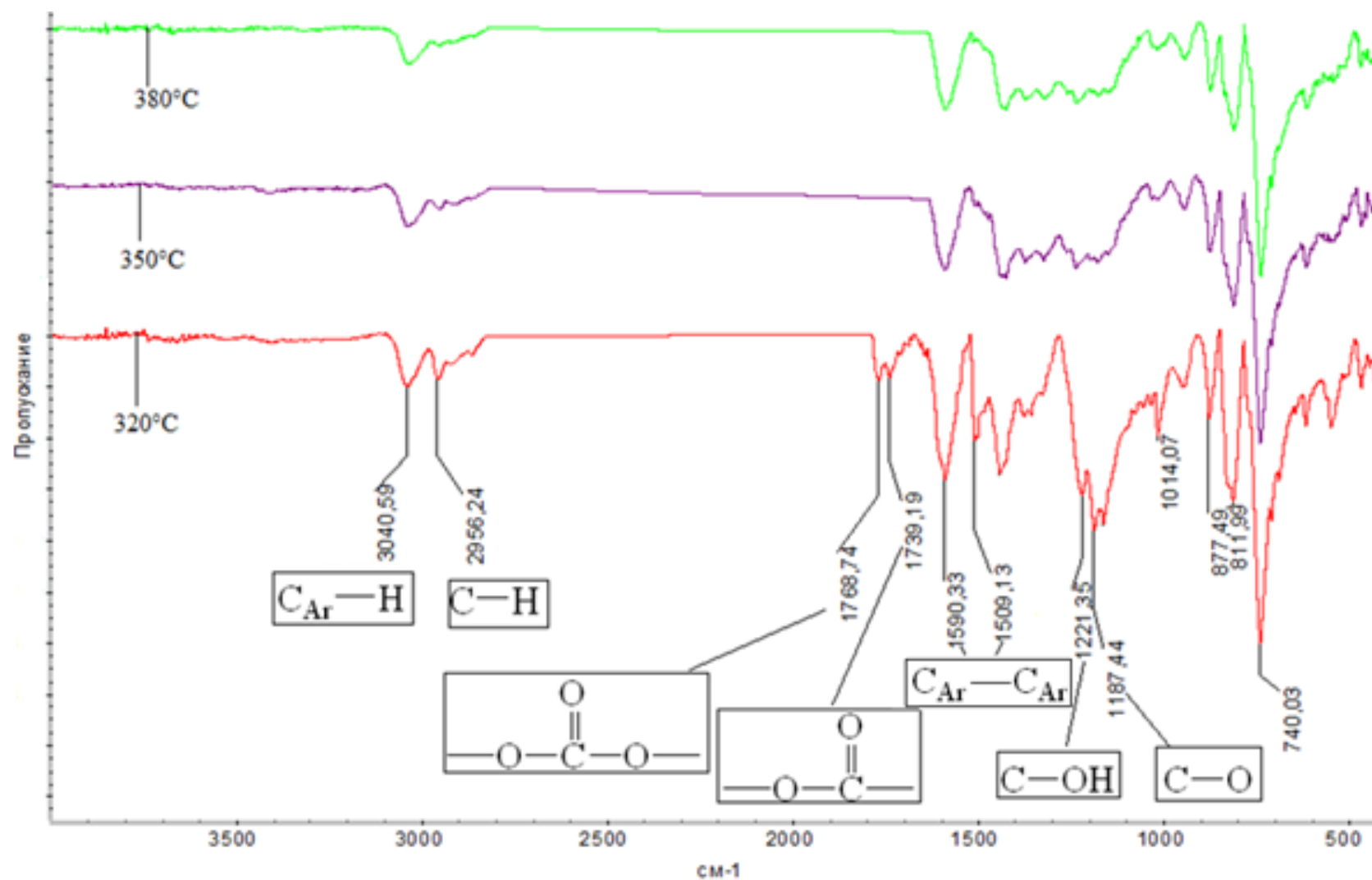


Рисунок 14. ИК – Фурье спектры остатков пиролиза в реакторе образцов ППК23.

Таким образом, начальной стадией термической деструкции поликарбоната в каменноугольном пеке является реакция карбонатной группы поликарбоната с соединениями каменноугольного пека.

На основании ИК Фурье спектров остатков пиролиза смеси каменноугольный пек-поликарбонат при 320°C, в которых наблюдаются полосы поглощения в областях 1739 см⁻¹ и 1220-1230 см⁻¹, можно предположить, что в результате реакции деструкции поликарбоната при низких температурах образуются промежуточные продукты присоединения радикалов Ar-O· и Ar-OC(O)· к соединениям каменноугольного пека с образованием соединений с эфирной и сложноэфирной группами. При повышении температуры эти соединения реагируют с соединениями каменноугольного пека - донорами водорода, с образованием фенолов, а также вступают в реакции с образованием конденсированных соединений, остающихся в остатке совместного пиролиза. Как видно из данных таблицы 4, выход остатка пиролиза в двухстадийном опыте при 320-380°C выше, чем в одностадийном опыте при 380°C. В то же время, остаток пиролиза, полученный в двух стадийном опыте, содержит меньшее количество высокомолекулярных α- и α₁- фракций и имеет повышенный выход летучих веществ.

Заключение к Главе 3

Основные материалы главы изложены в статье [93]. Показано, что при термическом сольволизе поликарбоната в каменноугольном пеке снижается температура пиролиза полимера, увеличивается выход жидких продуктов пиролиза, изменяются свойства каменноугольного пека.

Основными продуктами термического сольволиза являются фенол и *n*-изопропилфенол. Изучены свойства модифицированного каменноугольного пека после проведения процесса термического сольволиза. Показано что растет температура размягчения каменноугольного пека,

увеличивается выход нерастворимых в толуоле и хинолине веществ, снижается выход летучих веществ.

Бисфенол А является исходным мономером для поликарбоната и обнаружен в небольших количествах в продуктах термической деструкции [59,94-96]. Для установления предположительного механизма термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека поставлена задача изучения сольволиз бисфенола А, как промежуточного продукта деструкции поликарбонат, в среде каменноугольного пека.

Глава 4. Исследование пиролиза бисфенола А в каменноугольном пеке как возможного промежуточного продукта разложения поликарбоната

В работе [8] исследовали жидкофазный крекинг поликарбоната на основе бисфенола А. На основе анализа состава продуктов пиролиза смол и модельных соединений сделано предположение, что бисфенол А является промежуточным соединением при пиролизе поликарбоната в изученных растворителях.

Селективность по бисфенолу А значительно возрастает при пиролизе поликарбоната в водород-донорном растворителе - тетралине [8,97]. При пиролизе поликарбоната в тетралине в интервале температур 320-410°C показано, что бисфенол А является основным продуктом термодеструкции при низкой температуре, а при температурах выше 390°C в продуктах преобладают фенол и *n*-изопропилфенол, что позволяет рассматривать бисфенол А в качестве промежуточного продукта для образования этих фенолов [97].

Термическая деструкция бисфенола А исследовалась в работах [82,95,98,99], в то же время, пиролиз бисфенола А в органических растворителях не изучался.

4.1 Дифференциально-термогравиметрический анализ

На рисунке 15 представлены результаты ТГ и ДТГ бисфенола А и его смеси с каменноугольным пеком. Данные, характеризующие потерю массы этих веществ в различных температурных интервалах, выход коксового остатка при 850°C и температуры максимума скорости потери массы приведены в таблице 8.

Термическая деструкция бисфенола А является одностадийным процессом с максимумом скорости потери массы при 320°C. Начало потери

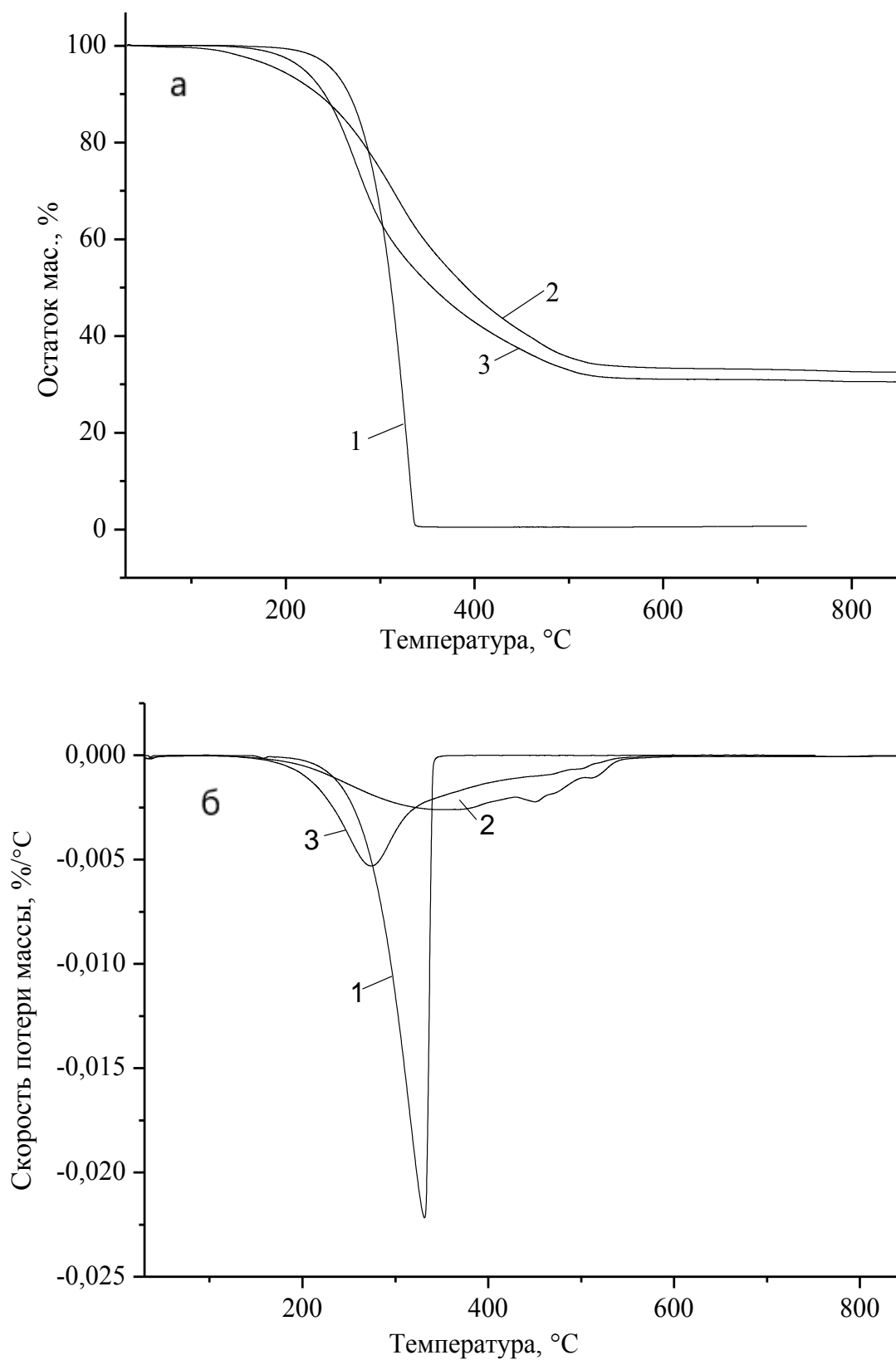


Рисунок 15. а – ТГ-, б – ДТГ – кривые бисфенола А (1), каменноугольного пека (2) и смеси бисфенола А с каменноугольным пеком (3).

массы наблюдается около 200°C. Для каменноугольного пека на кривой ДТГ широкий максимум скорости потери массы находится при 380°C. Для смеси бисфенол А с каменноугольным пеком начало потери массы снижается на 10-20°C, кривая ТГ в области температур 250-320°C лежит ниже кривых ТГ для каменноугольного пека и бисфенола А, максимум скорости потери массы находится при 275°C. Как видно из рисунка 15 и данных таблицы 8 при пиролизе смеси наблюдаются сильные отклонения от аддитивности: в интервале 200-315°C потеря массы превышает значения, рассчитанные по аддитивности, в интервале 315-850°C потеря массы ниже аддитивного значения.

Таким образом, результаты термогравиметрического исследования показывают, что каменноугольный пек ускоряет термическую деструкцию бисфенола А. Температура максимума скорости потери массы бисфенола А в среде каменноугольного пека снижается с 330 до 275°C. В то же время выход коксового остатка при 850°C для смеси выше аддитивного.

Таблица 8. Потеря массы в различных температурных интервалах, значение коксового остатка при 850°C и температура максимума скорости потери массы для каменноугольного пека, бисфенола А и смеси каменноугольный пек – бисфенол А.

	БФ	П	ПБФ23
Коксовый остаток при 850°C (масс, %)	0	32	30 (24)
Потеря массы до 300°C (масс, %)	34	12	36 (18)
Потеря массы 300-400°C (масс, %)	66	27	22 (36)
Потеря массы 400-850°C (масс, %)	0	29	12 (22)
Максимум скорости потери массы, °C	330	380	275

Примечание: в скобках приведены значения по аддитивности

4.2 Термическая обработка бисфенола А и смесей бисфенол А – каменноугольный пек

Данные по материальному балансу пиролиза бисфенола А и смесей бисфенол А-каменноугольный пек приведены в таблице 9.

Таблица 9. Материальный баланс пиролиза бисфенола А и смеси каменноугольный пек-бисфенол А

Опыт	Масса загрузки, г		Выход, %		
	П	БФ	Остаток пиролиза	Жидкие продукты	Газы
БФ-320-1	0	4	7,5	87,5	5,0
ПБФ13-250-1	60	9	92,8	7,2 (55,6)	0,0
ПБФ23-320-1	61	18	80,0	19,7(86,7)	0,3

Примечание: в скобках указан выход в расчете на загрузку поликарбоната; количество газов определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистилятных продуктов и остатка в реакторе.

При термообработке смесей каменноугольный пек-бисфенол А при 320°C происходит интенсивное выделение жидких продуктов. Количество жидких продуктов для образца ПБФ23-320-1 в расчете на бисфенол А составило 87 масс, %. Жидкие продукты состоят преимущественно из продуктов деструкции поликарбоната, а также летучих соединений каменноугольного пека.


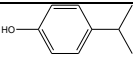
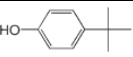
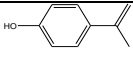
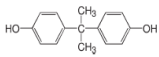
Выделение жидких продуктов при 250°C происходит более медленно и не заканчивается в течение 1 ч.

4.3 Исследование жидких продуктов пиролиза бисфенола А и смесей каменноугольный пек – бисфенол А

В продуктах пиролиза бисфенола А при 320°C по данным ГХ-МС, в соответствии с результатами работ [98-100], найдены неразложившийся бисфенол А, фенол, *n*-изопропилфенол и *n*-изопропенилфенол, наряду со смолистыми соединениями. Выход основных продуктов пиролиза в расчете на разложившийся бисфенол А составляет: фенола около 44 масс %, суммы *n*-изопропилфенола и *n*-изопропенилфенола 13 масс %. Первичными продуктами термической деструкции бисфенола А являются фенол и *n*-изопропенилфенол, а *n*-изопропилфенол и смолистые продукты образуются в результате вторичных реакций *n*-изопропенилфенола [99].

Данные по количественному составу продуктов пиролиза бисфенола А и его смесей с каменноугольным пекком приведены в таблице 10.

Таблица 10. Количественный состав продуктов пиролиза бисфенола А и его смесей с каменноугольным пекком

Вещество	Формула	Относительная площадь пика, %		
		БФ	ПБФ13-250-1	ПБФ23-320-1
Фенол		31,5	46,7	44,1
<i>n</i> -изопропилфенол		4,2	29,5	47,3
<i>n</i> -третбутилфенол		0,7	1,1	1,1
<i>n</i> -изопропенилфенол		4,8	2,8	-
бисфенол А		38,5	1,1	0,4
Другие соединения*	-	20,3	18,8	7,1

*Смолистые соединения при пиролизе бисфенола А и низкомолекулярные ароматические соединения каменноугольного пека при пиролизе бисфенола А в каменноугольном пекке

На хроматограммах продуктов пиролиза бисфенола А (рисунок 16) и бисфенола А в каменноугольном пекке (рисунок 17) наблюдаются пики фенола,

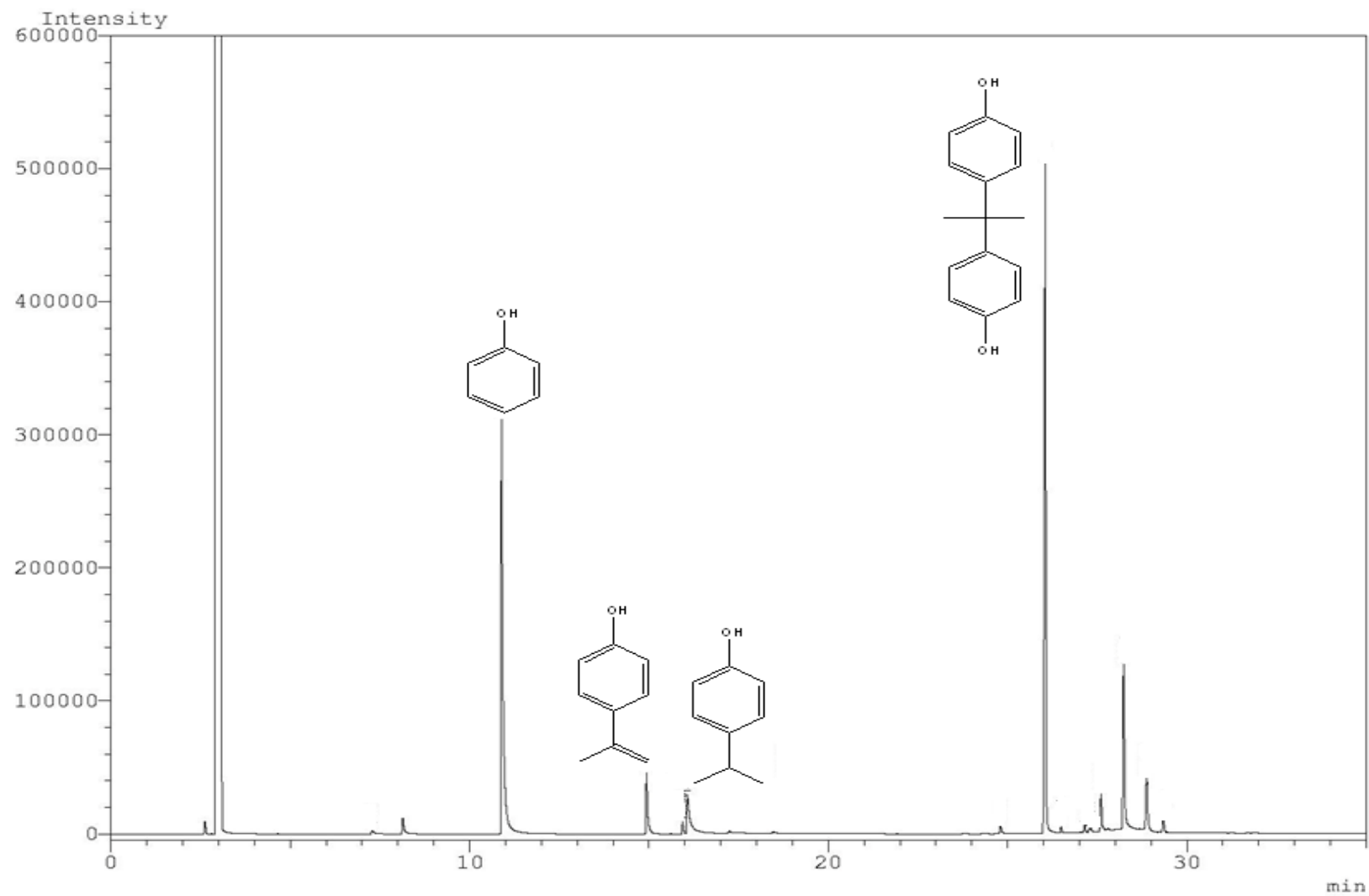


Рисунок 16. Хроматограмма жидких продуктов пиролиза образца бисфенола А

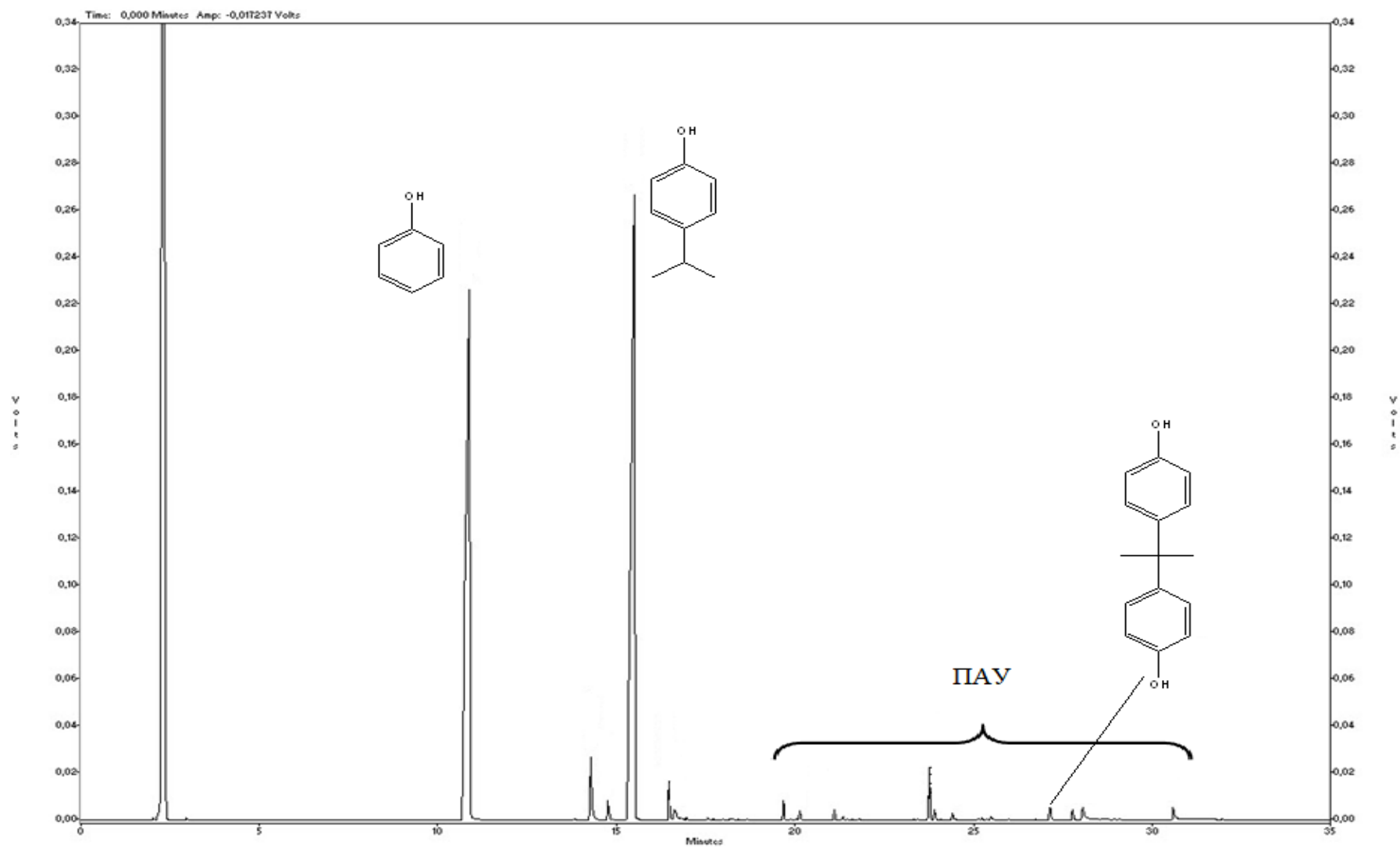


Рисунок 17. Хроматограмма жидких продуктов пиролиза образца ПБФ23-320-1

n-изопропилфенола, *n*-третбутилфенола (примесь в исходном бисфеноле А), бисфенола А и летучих соединений каменноугольного пека. При 250°C количество *n*-изопропилфенола значительно ниже, чем при 320°C. Это может быть связано с тем, что получающийся в результате термического разложения бисфенола А *n*-изопропенилфенол может реагировать по двойной связи с соединениями каменноугольного пека с образованием высококипящих продуктов. При 320°C продукты содержат (масс) фенола – 44,1%, *n*-изопропилфенола – 47,3%, *n*-третбутилфенола – 1,1%, бисфенола А – 0,4% и летучих соединений каменноугольного пека – 7,1%. Выход основных продуктов, фенола и *n*-изопропилфенола, на исходный бисфенол А составляет 38,5 и 41,2 масс %.

4.4 Анализ остатков пиролиза в реакторе смесей каменноугольный пек – бисфенол А

Масса остатка в реакторе после термообработки смесей каменноугольного пека и бисфенола А, по сравнению с загрузкой каменноугольного пека, возрастает при 250°C значительно больше, чем при 320°C. ИК – Фурье спектры смеси бисфенола А с каменноугольным пекком остатка пиролиза при 320°C, каменноугольного пека и бисфенола А представлены на рисунке 18. По сравнению со спектром каменноугольного пека в остатках совместного пиролиза появилась новая полоса: поглощение в области 1511 см⁻¹, относящееся к колебанию C_{Ar}-C_{Ar} связи в бензольном кольце, а также слабые полосы в области колебаний группы С-О при 1231 см⁻¹ и С-Н изопропильной группы при 1146 см⁻¹. При полном отсутствии поглощения фенольных гидроксильных групп в области 3400 см⁻¹ это свидетельствует об образовании при термической деструкции бисфенола А в каменноугольном пекке высококипящих соединений с эфирной связью С-О-С, в которых остается изопропильная группа.

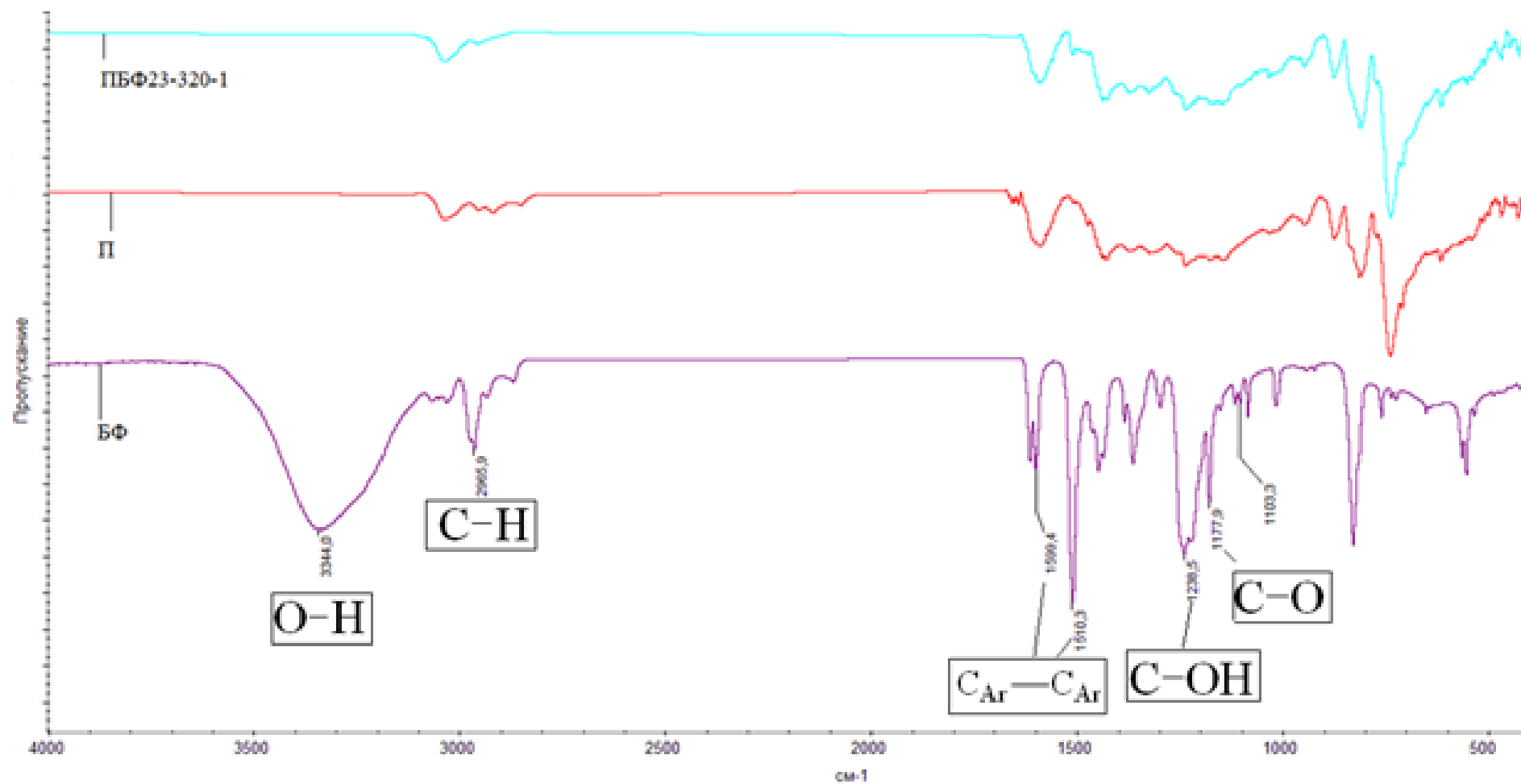


Рисунок 18. ИК спектры каменноугольного пека (1), бисфенола А (2) и остатка пиролиза образца ПБФ23-320-1 (3)

Таблица 11. Характеристика остатков пиролиза в реакторе по ГОСТ 10200-83 [85]

Образец	Показатели по ГОСТ 10200-83			
	Т _р , °С	α, %	α ₁ , %	V ^Г , %
ПБФ13-250-1	80	32,0	9,5	58,4
ПБФ23-320-1	91	35,6	8,4	54

Примечание: Т_р – температура размягчения по «кольцу и стержню»; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α₁ – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; V^Г – выход летучих веществ при 850°С.

Результаты определения характеристик каменноугольного пека после проведения в нем пиролиза бисфенола А, приведенные в таблице 11, показывают, что он стал более конденсированным: выросли значения температуры размягчения и содержания веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине, и снизился выход летучих веществ. Перенос водорода от соединений каменноугольного пека к продуктам термической деструкции бисфенола А обеспечивает высокую селективность по фенолам и также инициирует реакции поликонденсации соединений каменноугольного пека с образованием веществ нерастворимых в толуоле и хинолине. Высокая селективность реакции термической деструкции бисфенола А по фенольным продуктам с переносом водорода от каменноугольного пека может представлять и синтетический интерес, как альтернатива реакции гидрогенолиза 4,4'-производных дигидроксидифенилметана в присутствии водорода и металлических катализаторов для получения фенола и *n*-изопропилфенола [101].

Заключение к Главе 4

Показано что при пиролизе бисфенола А в среде каменноугольного пека имеет место химическое взаимодействие бисфенола А с соединениями, входящими в состав каменноугольного пека, в результате которого снижается

температура термической деструкции бисфенола А и происходит перенос водорода от каменноугольного пека к продуктам деструкции бисфенола А с образованием фенола и *n*-изопропилфенола. Температура деструкции бисфенола А в среде каменноугольного пека значительно ниже, чем поликарбоната, термическая деструкция которого протекает в интервале 320-380°C, поэтому бисфенол А может быть лабильным промежуточным продуктом при термической деструкции поликарбоната в среде каменноугольного пека. Пиролиз бисфенола А в среде каменноугольного пека может использоваться как альтернатива реакции гидрогенолиза 4,4'-производных дигидроксидифенилметана в присутствии водорода и металлических катализаторов для получения фенола и *n*-изопропилфенола.

Глава 5. Предполагаемый механизм термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека

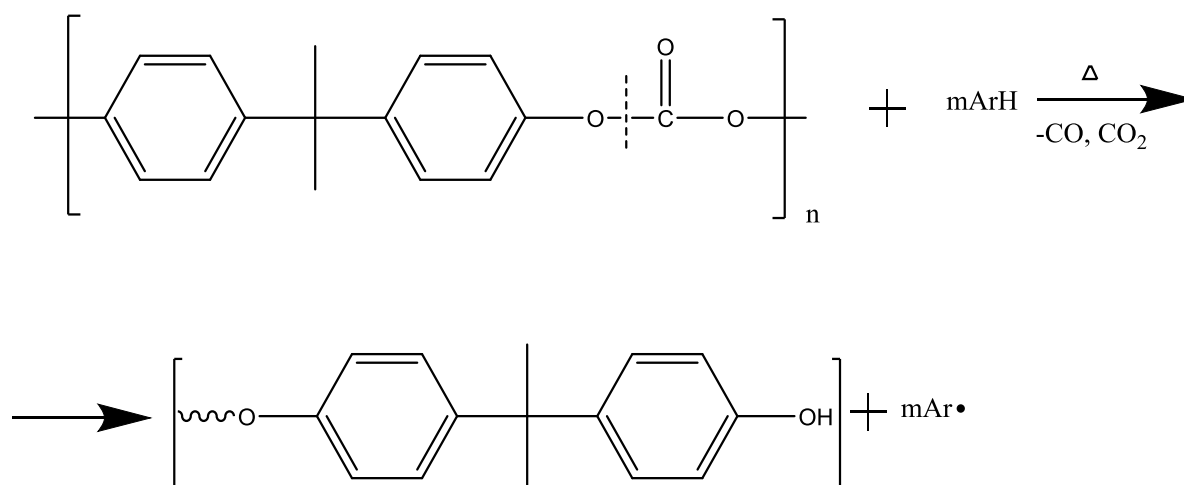
Пиролиз поликарбоната в отсутствие растворителя с заметной скоростью происходит при температурах выше 450°C, и продуктами пиролиза являются твердый углеродистый остаток, жидкие дистиллятные продукты и газы с выходом 52, 17 и 32 масс % соответственно. Дистиллятные продукты, в основном, состоят из фенола и *n*-изопропенилфенола. Деструкция полимерной цепи при пиролизе происходит по изопропилиденовой связи [56], отсутствие активного водорода и наличие ароматических фрагментов в поликарбонате способствуют образованию «сшивок» между полимерными цепями и образованию углеродистого остатка.

В среде расплавленного каменноугольного пека пиролиз поликарбоната происходит при более низких температурах с преимущественным образованием жидких продуктов (выход более 80% в расчете на поликарбонат), смеси фенола и *n*-изопропилфенола. В среде каменноугольного пека разрыв полимерной цепи происходит по карбонатной группе в интервале 320 – 380°C. Каменноугольный пек выступает в роли донора водорода, и перенос водорода от каменноугольного пека стабилизирует промежуточные радикальные продукты термодеструкции поликарбоната с образованием фенолов. Возможным промежуточным продуктом пиролиза является бисфенол А. В среде каменноугольного пека происходит снижение температуры термической деструкции бисфенола А с 320°C до 250°C с высоким выходом фенола и *n*-изопропилфенола, что, по видимому, также сопровождается переносом водорода от растворителя.

При пиролизе поликарбоната в среде каменноугольного пека (ArH) на первой стадии происходит разрыв связи по карбонатной группе. Согласно данным ИК- Фурье спектроскопии (рисунок 14) интенсивность полосы 1778 см⁻¹, относящейся к карбонатной группе, значительно уменьшается при 320°C, при 350°C данная полоса исчезает. Полученные промежуточные

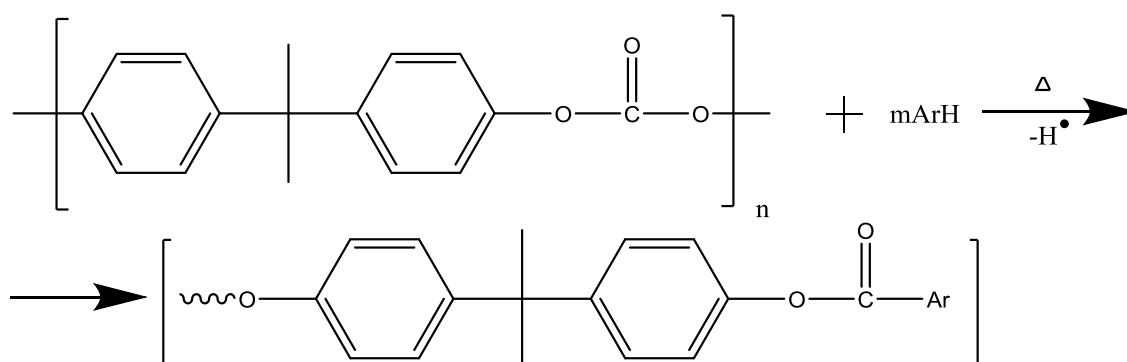
соединения с гидроксильными группами на конце являются неустойчивыми, так как на ИК - Фурье спектрах при 320°C в области 3600см⁻¹ присутствует слабое поглощение (О-Н - группа), а при 350°C отсутствует. По данным термогравиметрического анализа с ИК - Фурье спектроскопией летучих продуктов при 330°C начинается выделение СО и СО₂, что также является следствием распада карбонатной группы схема 11

Схема 11



При 320°C так же в ИК спектрах твердого остатка пиролиза появляется полоса при 1740 см⁻¹, относящаяся к сложноэфирной группе -ОС(О)-, что может свидетельствовать о присоединении промежуточных продуктов деструкции поликарбоната к реакционноспособным соединениям каменноугольного пека схема 12.

Схема 12

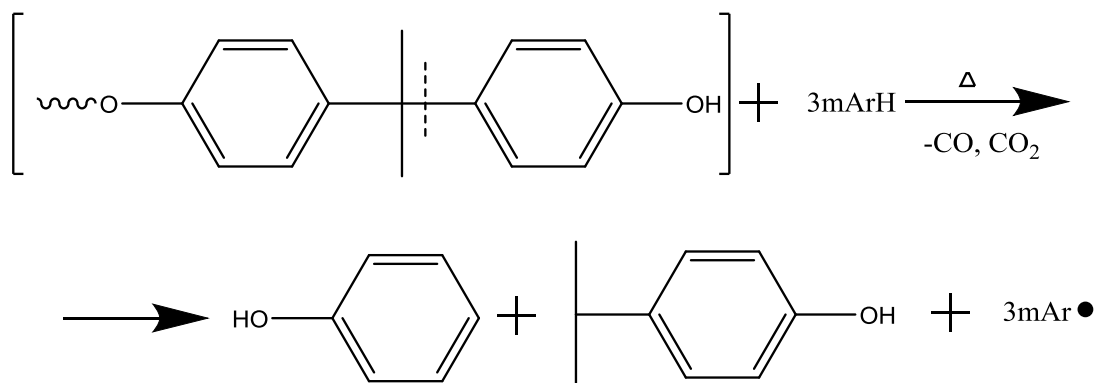


После обработки смеси поликарбоната с каменноугольным пеком при 320°C в течение 1 ч с последующей термообработкой при 380°C повышение температуры привело к дополнительному выделению дистиллятных продуктов, но, по сравнению с образцом, обработанным при 380°C, общее количество дистиллятных продуктов снизилось, а количество твердого остатка увеличилось. Это свидетельствует о том, что термообработка поликарбоната в каменноугольном пеке при пониженных температурах приводит к образованию более термоустойчивых соединений, чем исходный поликарбонат, неразлагающихся полностью при 380°C.

После распада карбонатной группы процесс деструкции может проходить по нескольким направлениям:

1. с образованием фенола и *n*-изопропилфенола схема 13

Схема 13.

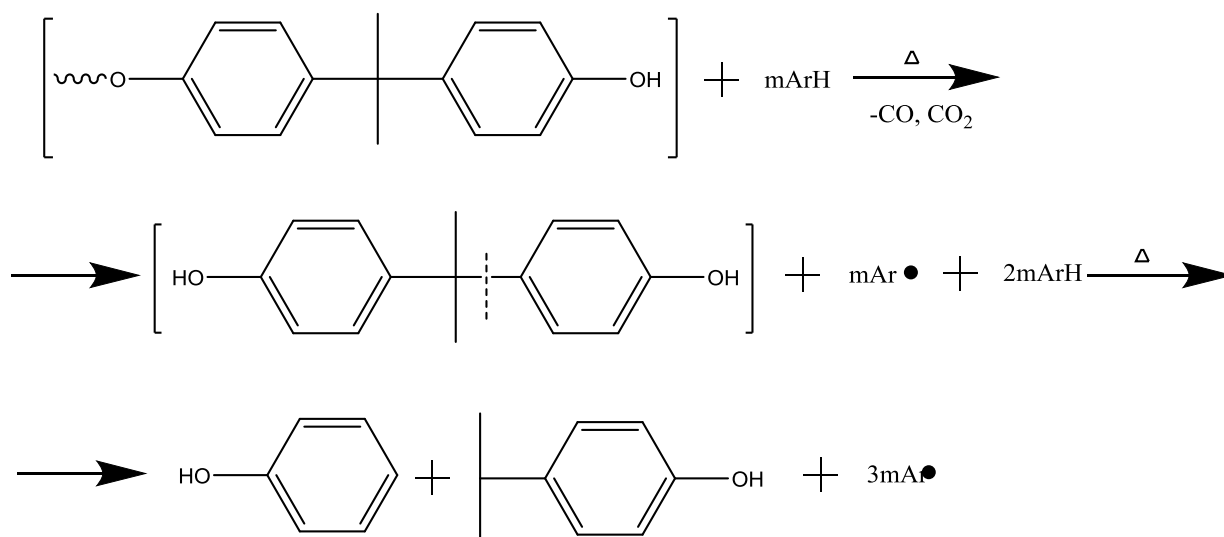


Выход жидких продуктов пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при 380°C достигает 97%. Основные компоненты жидких продуктов согласно данным ГХ-МС фенол (42,7%) и *n*-изопропилфенол (45,0%);

2. с образованием бисфенола А в качестве промежуточного продукта.

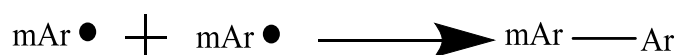
Бисфенол А неустойчив в среде каменноугольного пека и начинает разлагаться уже при 250°C с высоким выходом фенола и *n*-изопропилфенола схема 14.

Схема 14.



В каменноугольном пеке при переносе водорода происходят реакции поликонденсации схема 15.

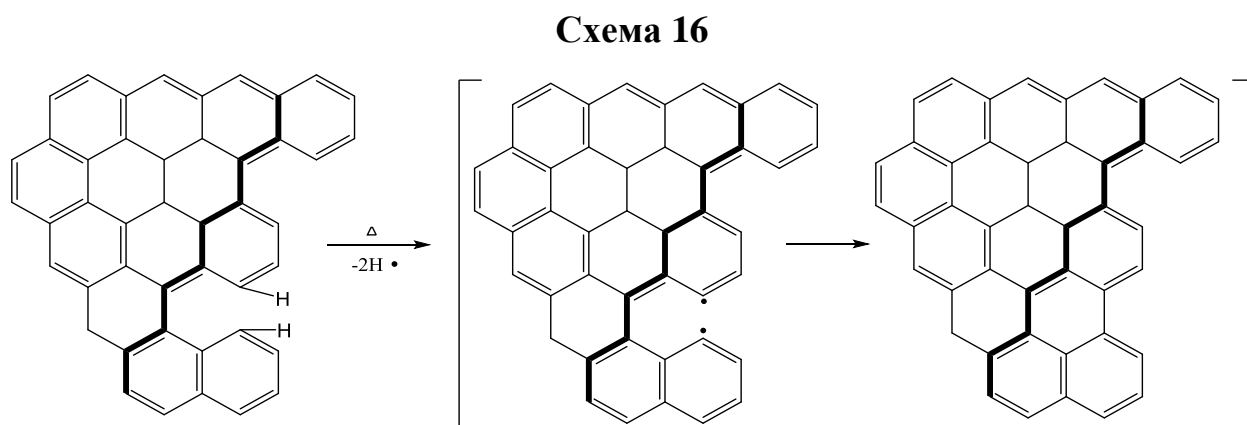
Схема 15.



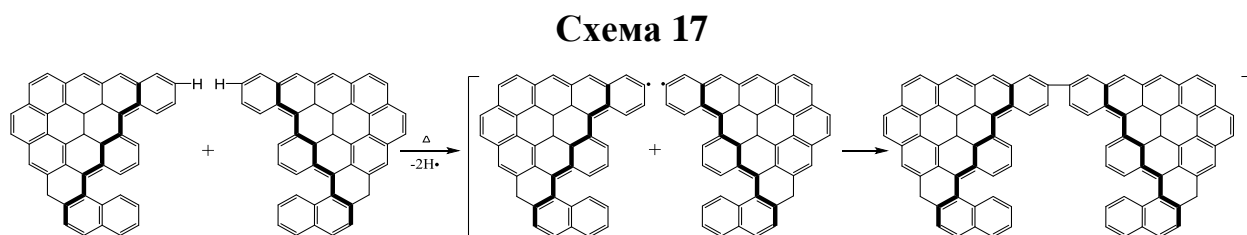
После пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека изменяются свойства каменноугольного пека. Увеличивается температура размягчения, количество нерастворимых веществ в толуоле и хинолине, уменьшается количество летучих веществ. Возможные реакции,

происходящие в каменноугольном пеке на примере гипотетического соединения приведены на схемах 16 и 17:

-внутримолекулярная конденсация схема 16



-межмолекулярная конденсация схема 17



Проведение пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека позволяет снизить температуру термической деструкции и изменяет механизм термической деструкции полимера. В отличие от термической деструкции поликарбоната, при которой процесс начинается с изопропилиденовой связи, в среде каменноугольного пека начальной стадией термической деструкции поликарбоната является разрыв связи в карбонатной группе. Каменноугольный пек инициирует деструкцию карбонатной группы с выделением CO и CO₂ и возможным образованием бисфенола А в качестве промежуточного продукта, который в дальнейшем разлагается на фенол и *n*-изопропилфенол. Перенос водорода от каменноугольного пека стабилизирует

продукты термической деструкции поликарбоната с образованием фенола и *n*-изопропилфенола, а также приводит к увеличению степени конденсированности каменноугольного пека.

Глава 6. Области применения продуктов пиролиза поликарбоната в каменноугольном пеке

В ходе пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека были получены дистиллятные продукты пиролиза (фенольные продукты) и твердый остаток пиролиза (модифицированный каменноугольный пек). В данной главе приводятся результаты экспериментального исследования возможных направлений практического использования этих продуктов.

6.1 Получение фенолформальдегидных смол из дистиллятных продуктов пиролиза

Фенолоформальдегидные смолы находят широкое применение в производстве различных видов пластмасс. Большие количества фенолформальдегидных смол применяются для производства фанеры и различных материалов на основе древесины, а также для связывания стекловолокна и асбеста при изготовлении тепло- и звукоизоляционных материалов. Фенолоформальдегидные смолы используют в производстве абразивного инструмента- шлифовальных кругов и полотен, в литейной промышленности - для получения оболочковых форм [102].

Фенолоформальдегидные смолы имеют большое значение как основа лаков, эмалей, клеев и герметиков [103,104].

Высокая стоимость синтетического фенола стимулирует работы по частичной замене фенола в рецептуре фенольных смол на дешевые виды фенол содержащего сырья. В работе [105] были получены фенолкарданолформальдегидные смолы путем замены части синтетического фенола на карданол. В работе [106] было показано, что при замене 20% синтетического фенола на карданол в полученной смоле отсутствует свободный фенол, что делает эти продукты менее вредными с токсикологической точки зрения.

В работе [32] фенолформальдегидная смола была получена из продуктов разложения поликарбоната методом щелочного гидролиза при 250°C. Продукты гидролиза состоят из фенола и *n*-изопропенилфенола.

В обзоре [107] описаны способы получения фенолформальдегидных смол из продуктов термического разложения лигнина. Смолы были получены с использованием жидких продуктов термического разложения и обогащённой фенолом фракции, полученной после фракционной конденсации жидких продуктов.

В работах [108-110] фенолформальдегидная смола была получена с частичной заменой синтетического фенола на лигнин. Введение большого количества лигнина, более 50,0%, приводит к ухудшению термостабильности полученной смолы. Предварительная дополнительная очистка лигнина приводит к улучшению этого показателя.

Для экспериментального исследования была получена фракция с интервалом температур кипения 180-240°C перегонкой дистиллятных продуктов пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека. Выход фракции составил 52,0%. По данным ГХ полученная смесь состоит из 56,1% фенола, 36,3% *n*-изопропилфенола, 4,8% других замещенных фенолов и 2,8% ароматических соединений из каменноугольного пека (рисунок 19).

На ОАО «Уралхимпласт» сотрудниками заводской лаборатории была получена новолачная смола с заменой 20% синтетического фенола на фенольную фракцию, полученную из дистиллятных продуктов пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека. Данные по свойству смолы приведены в Приложении 1. Согласно полученным данным, фенольные продукты пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека могут быть использованы для замены 10-25% синтетического фенола при получении фенолформальдегидных смол по ГОСТ 18694-80 без изменения свойств конечного продукта (Приложение 2).



Рисунок 19. Хроматограмма фракции фенольных продуктов, полученных из жидких продуктов пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека

6.2 Получение изотропных коксов из модифицированных каменноугольных пеков

Коксы на основе каменноугольного пека находят применение в промышленности графитированных материалов [82]. Кроме того, карбонизат, полученный из каменноугольного пека, является наполнителем углерод-углеродных композитных материалов [79]. Для производства конструкционных материалов с высокими прочностными свойствами и высокой радиационной стабильностью предпочтительны коксы с изотропной структурой [111].

Структура коксов определяется как свойствами исходного сырья для коксования, так и условиями этого процесса. Для получения пекового кокса в качестве исходного сырья используют каменноугольный пек с повышенной температурой размягчения, который получают окислением воздухом электродного каменноугольного пека, производимого на установках дистилляции каменноугольной смолы [67]. На большом количестве образцов промышленного каменноугольного пека показано, что варьирование условий термоокисления в широких пределах не приводит к образованию каменноугольных пеков, формирующих при карбонизации высококачественные изотропные коксы, пригодные для использования в технологии получения конструкционных графитов [112]. Для получения изотропных коксов из каменноугольного сырья предложены высокотемпературные каменноугольные пеки, получаемые обработкой кислородом воздуха среднетемпературных каменноугольных пеков с добавками полиэтилентерефталата [113,114], антраценовой фракции и пековых дистиллятов [114]. Также разработаны процессы получения изотропных коксов из антраценовой фракции [115-117].

В патенте [118] аморфный (изотропный) кокс предложено получать путем термической обработки в интервале температур 400-500°C смеси каменноугольного или нефтяного пека с такими полимерами, как

полиэтилентерефталат, полиуретан, полистирол, полиэтилен и полипропилен, в условиях замедленного коксования. Совместный пиролиз в результате термодеструкционной поликонденсации позволяет получить кокс с высоким значением коэффициента термического расширения, который при последующей графитации превращается в высокоплотный прочный графит.

Как показано в предыдущих главах, при пиролизе поликарбоната в среде каменноугольного пека имеет место перенос водорода от соединений каменноугольного пека к продуктам термической деструкции поликарбоната. За счет этого процесса увеличивается температура размягчения каменноугольного пека, уменьшается выход летучих веществ, растет содержание нерастворимых в хинолине и толуоле веществ. Наиболее глубокое изменение свойств каменноугольного пека наблюдается в условиях, при которых практически весь поликарбонат превращается в дистиллятные продукты и не входит в состав модифицированного каменноугольного пека.

Поскольку при термоокислительной обработке каменноугольного пека также инициируются реакции поликонденсации соединений каменноугольного пека с переносом водорода к продуктам окисления [119,120], представляет интерес сравнить влияние этих двух способов модификации каменноугольного пека на свойства их карбонизатов.

С этой целью проведено сравнение микроструктуры коксов из высокотемпературных каменноугольных пеков, полученных термоокислением воздухом и термообработкой с поликарбонатом промышленного каменноугольного пека [121].

Характеристики каменноугольных пеков по ГОСТ 10200-83 [83] приведены в таблице 12, результаты элементного анализа - в таблице 13.

Таблица 12. Характеристики каменноугольных пеков, используемых для коксования

Образец	Показатели по ГОСТ 10200-83			
	Т _р , °С	α, %	α ₁ , %	V ^Г , %
П	72	28	7	59
П-100-370-2	166	53,5	33,7	44,5
П-100-370-3	190	59,0	48,0	42,0
П-100-370-3,5	240	68,0	58,0	35,6
ППК23-380-1	161	54,5	31,0	42,0
ППК28-380-1	190	54,0	31,0	42,0
ППК33-380-1	250	61,5	34,1	37,3

Примечание: Т_р – температура размягчения по «кольцу и стержню»; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α₁ – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; V^Г – выход летучих веществ при 850°C.

Таблица 13. Элементный анализ каменноугольных пеков

Образец	Элементный состав, %					С/Н атомарное
	С	Н	N	S	O*	
П	91,89	4,31	1,80	0,59	1,41	1,78
П-100-370-2	92,01	3,99	1,80	0,29	1,91	1,91
П-100-370-3	92,31	3,79	1,80	0,39	1,71	2,02
П-100-370-3,5	92,61	3,59	1,70	0,49	1,91	2,14
ППК23-380-1	92,35	4,07	1,69	0,58	1,31	1,89
ППК28-380-1	91,89	3,99	1,71	0,52	1,89	1,92
ППК33-380-1	92,10	3,61	1,69	0,61	1,99	2,13

Примечание: *содержание кислорода определяли путем вычитания суммы содержания углерода, водорода, азота и серы из 100%.

Микрофотографии, полученных при 570°C коксов приведены на рисунках 20 и 21, данные по содержанию структурных составляющих в таблице 14.

Условия получения высокотемпературных каменноугольных пеков двумя методами выбирались таким образом, чтобы получить каменноугольные пеки с близкими значениями температуры размягчения. Как видно из таблицы 12, при близких значениях этого показателя каменноугольные пеки, полученные методом термоокисления, с температурой размягчения 190 и 240°C, имеют повышенное содержание нерастворимых в хинолине и толуоле веществ, по сравнению с модифицированными термообработкой с поликарбонатом. Также для этих каменноугольных пеков значительно выше отношение С/Н (атом.) (таблица 13).

Таблица 14. Распределение структурных составляющих коксов

Образец	Микроструктура, балл, %						
	1	2	3	4	5	6	7
П-100-370-2	-	8,0	11,7	20,7	59,7	-	-
П-100-370-3	7,0	69,0	24,0	-	-	-	-
П-100-370-3,5	3,8	58,0	3,2	6,8	25,7	1,0	1,5
ППК23-380-1	32,0	2,0	0,3	6,5	33,2	23,0	3,0
ППК28-380-1	23,3	14,7	4,0	13,3	40,3	4,3	-
ППК33-380-1	42,5	57,5	-	-	-	-	-

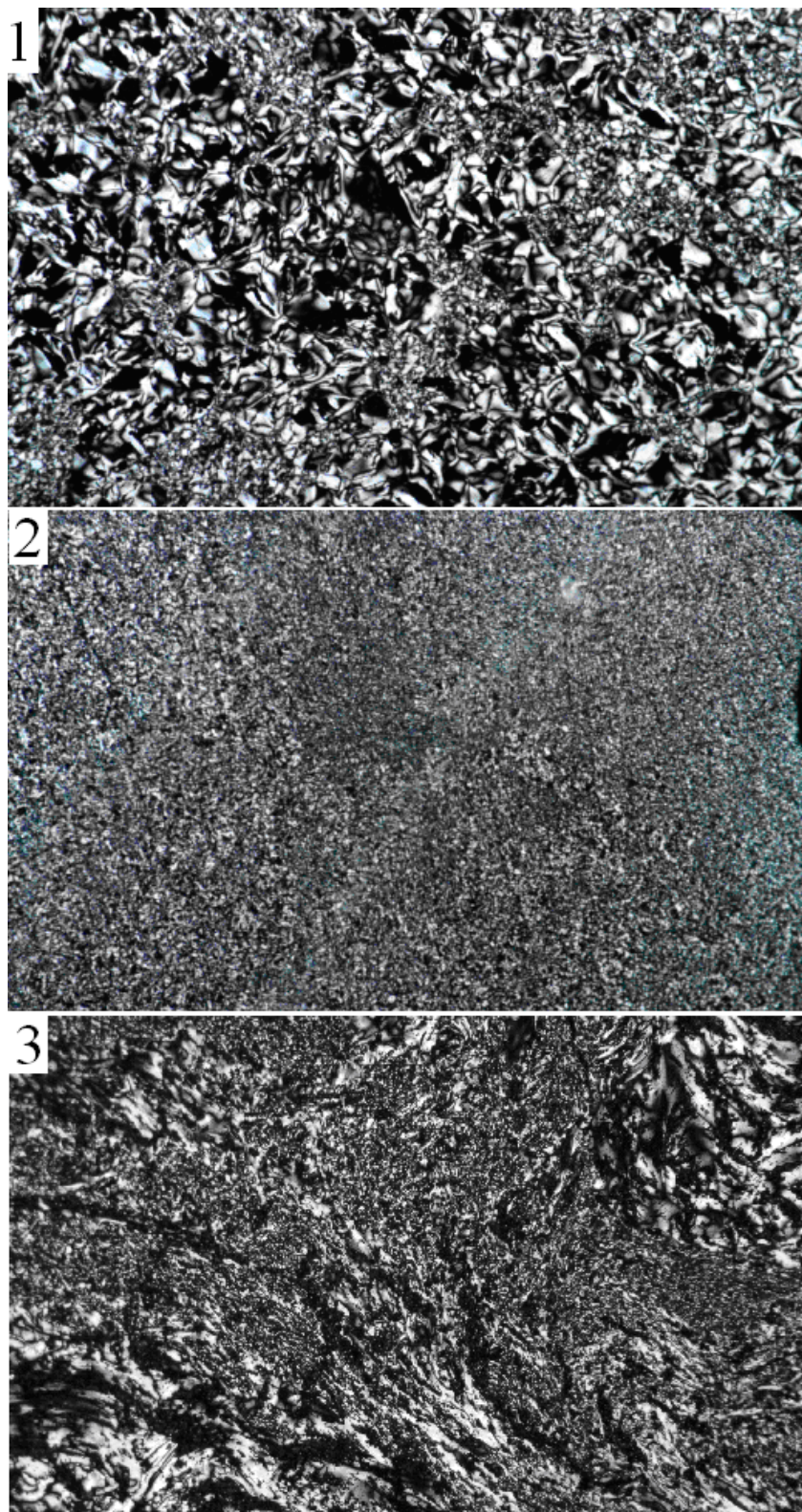


Рисунок 20. Микрофотографии коксов из каменноугольных пеков 1-П-100-370-2; 2-П-100-370-3; 3-П-100-370-3,5

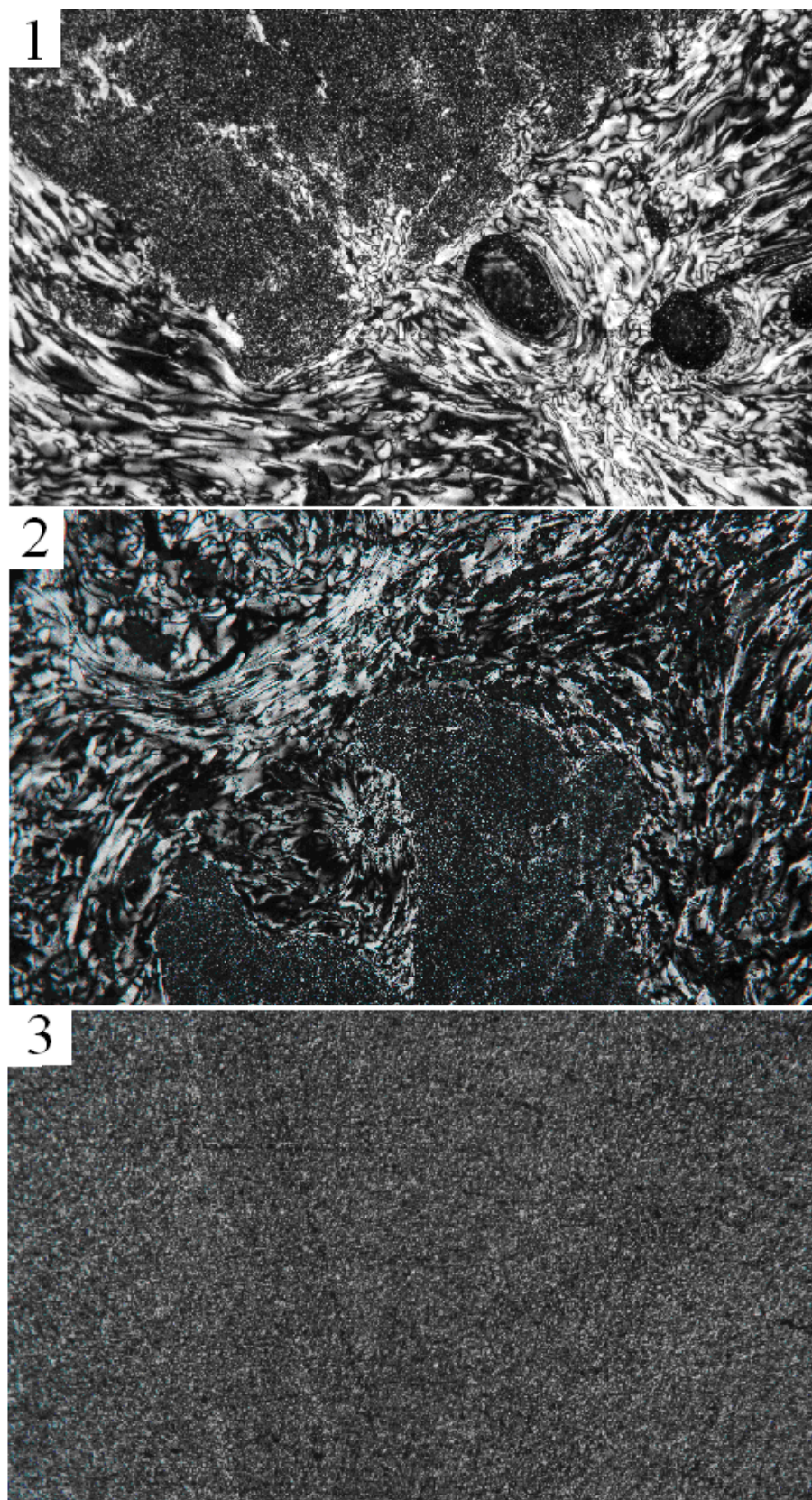


Рисунок 21. Микрофотографии коксов из каменноугольных пеков 1- ППК23-380-1; 2- ППК28-380-1; 3-ППК33-380-1

Для окисленных каменноугольных пеков увеличение температуры размягчения до 190°C с одновременным увеличением содержания высококонденсированных α - и α_1 - фракций приводит к значительному росту содержания в коксе мелковолокнуистой однородной структуры с баллом 2 и появлению изотропной структуры с баллом 1 (рисунок 20). Дальнейшее повышение температуры размягчения и конденсированности окисленного каменноугольного пека не увеличивает количества изотропных структур в полученном из него коксе (рисунок 20).

Для коксов, полученных из каменноугольных пеков термообработкой с поликарбонатом, с ростом температуры размягчения растет доля изотропных структур, причем содержание изотропной структуры с баллом 1 (рисунок 21), значительно выше, по сравнению с коксами, полученными из окисленных каменноугольных пеков. Кокс, полученный из каменноугольного пека ППК33-380-1, имеет наиболее изотропную структуру (рисунок 21).

Таким образом, модифицированные термообработкой с поликарбонатом каменноугольные пеки могут быть исходным сырьем для получения углеродных материалов различной структуры, отличающихся от углеродных материалов, полученных из окисленного каменноугольного пека, в том числе для изотропных коксов.

6.3 Получение сорбентов из остатков пиролиза и смесей поликарбонат - каменноугольный пек

Углеродные сорбенты (активированные угли) используют в целях охраны окружающей среды (очистка газов, газовых выбросов, загрязненных почв), а также в медицине и фармацевтике [122-124]. В настоящее время отечественная потребность в углеродных сорбентах во много раз превышает масштабы их производства, поэтому эти сорбенты в больших количествах закупаются за рубежом. Низкое качество сырья, устаревшие технологии, высокие энергозатраты приводят к неконкурентоспособности отечественных

активированных углеродных материалов [123]. Наиболее качественные виды сорбентов производят из таких видов возобновляемого сырья, как кокосовая скорлупа и другое растительное сырье, которые отсутствуют в России. Отечественное производство высококачественных углеродных сорбентов базируется, в основном, на импортируемом сырье [124].

Одним из способов получения углеродных сорбентов является химическая активация, обработка углерод содержащего сырья при повышенных температурах гидроксидами щелочных металлов (KOH, NaOH). К преимуществам химической активации относится короткое время активирования исходного материала [124], высокий выход сорбента, высокая адсорбционная способность по отношению к органическим веществам [126] и развитая пористая структура активированных углеродных материалов [127].

В ряде работ было изучено получение сорбентов из отработанного поликарбоната. В работе [6] остаток пиролиза поликарбоната, полученный при 950°C, смешивают с гидроксидом калия в соотношениях 1:1 - 1:6 соответственно и подвергают термообработке при 600 и 800°C в течение 60 мин. Получены данные по адсорбционной емкости сорбентов по отношению к метану и водороду. Максимальное значение удельной поверхности достигается при соотношении карбонизат: гидроксид калия равном 1:6 и составляет 2096 м²/г.

В работе [128] предварительно получают карбонизат пиролизом отработанного поликарбоната в муфельной печи при 450°C в течение 15 мин. Выход карбонизата составляет 35-38%. Далее полученный карбонизат смешивают с гидроксидом калия и подвергают термообработке при температуре 800°C в течение 60 или 80 мин. Выход углеродного сорбента в расчете на исходный поликарбонат составляет не более 20%. Для оценки свойств полученного сорбента используют определение адсорбционной активности по метиленовому голубому и йоду. Полученные значения составляют по метиленовому голубому 206 мг/г и йоду 71,4%.

В качестве дешевого и доступного сырья для получения сорбентов может быть использован каменноугольный пек [129-132], однако непосредственное его использование неэффективно из-за низкой температуры размягчения и неблагоприятного молекулярного состава.

В качестве исходного сырья для получения углеродных сорбентов методом химической активации могут быть использованы карбонизаты, полученные термообработкой смесей отработанных полимеров с каменноугольным пексом, как показано в работах [133-137] на примере полиэтилентерефталата, полиакрилонитрила, фенольных и ненасыщенных полиэфирных смол.

К недостаткам предложенных пиролитических методов утилизации поликарбоната с использованием для практической реализации карбонизата (остатка пиролиза) является потеря потенциальной ценности органических продуктов пиролиза полимера, которые получаются при пиролизе поликарбоната с невысоким выходом и низкой селективностью по отдельным соединениям [1,4].

В ходе процесса пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека, как показано выше, происходит перенос водорода от каменноугольного пека к промежуточным продуктам разложения поликарбоната, вследствие чего происходят реакции конденсации соединений каменноугольного пека, приводящие к повышению температуры размягчения остатка совместного пиролиза и уменьшению выхода летучих веществ из него. Одним из направлений использования высокотемпературного каменноугольного пека с пониженным выходом летучих веществ, полученного при совместном пиролизе, может быть получение углеродных сорбентов [138].

Также, по аналогии с работами, в которых для получения углеродных сорбентов использовали смеси каменноугольного пека с полимерами, рассмотрен вариант получения углеродного сорбента из смесей

каменноугольного пека и поликарбоната, полученных при температуре 260°C, при которой не происходит выделения летучих продуктов.

Химическую активацию остатков пиролиза или полученных при 260°C смесей каменноугольного пека с поликарбонатом термообработкой с гидроксидом калия проводили в никелевой лодочке в трубчатом реакторе из нержавеющей стали. Образцы тщательно растирали с твердым КОН в массовом соотношении 1:2 соответственно и обрабатывали в токе азота (0,2 л/мин) при 800°C в течение 2 ч при скорости нагрева 5°C/мин. Загрузка сырья для активации 5,0 – 5,5 г. Характеристики полученных активированных углей приведены в таблице 15.

Выход сорбента рассчитывался по формуле:

$$\omega = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%,$$

где: ω – выход сорбента;

m_1 – масса полученного сорбента;

m_2 – масса загрузки смеси поликарбонат – каменноугольный пек.

Таблица 16. Характеристика порошкового активного угля

Образец	Исходное сырье	Сорбционная емкость, мг/г		Ссылка
		По метиленовому голубому	По иоду	
PHOM 200	Скорлупа кокоса	246	1030	[139]
MeKC 0	Косточка абрикоса	206	900	[139]
Карболин	Гидролизный лигнин	363	1180	[139]
Bamboo based activated carbon	Бамбук	454	-	[140]

Полученные сорбенты имеют преимущественно микропористую структуру, удельную поверхность до $1740 \text{ м}^2/\text{г}$, сорбционную емкость по метиленовому голубому до 716 мг/г и по иоду до 2410 мг/г . Сорбционная емкость полученных сорбентов по метиленовому голубому (рисунок 22) и по иоду достаточно высокая по сравнению с литературными данными, приведенными в таблице 16 [139,140].

Выход сорбентов из смесей, полученных при температуре 260°C , составляет 51-56%, для остатков пиролиза поликарбоната в каменноугольном пеке при 380°C – 44-51%, во втором случае из поликарбоната также получают фенольные продукты в количестве 14-19% на исходную смесь полимера и каменноугольного пека, которые нельзя выделить при активации смеси полученной при 260°C . Таким образом, предварительная термообработка каменноугольного пека с поликарбонатом при 380°C значительно увеличивает выход полезных продуктов [141].

Таблица 15. Сорбенты из каменноугольного пека, модифицированных термообработкой с поликарбонатом

Образец	Выход сорбента, %	Выход фенольных продуктов, %	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Площадь микропор ($d \leq 1.7 \text{ нм}$), м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Общий объем, см ³ /г	Сорбционная емкость, мг/г	
							По метиленовому голубому	По иоду
Каменноугольный пек	51	0	1745	973	0,405	1,167	703	720
ППК23-380-1 КОН=1:2	51	19	1740	1317	0,243	0,943	320	1050
ППК28-380-1 КОН=1:2	46	14	1375	1056	0,182	0,739	348	1050
ППК33-380-1 КОН=1:2	44	18	1515	1054	0,257	0,941	467	1460
ППК23-260-0,5 КОН=1:2	56	0	1505	1001	0,232	0,896	399	2410
ППК33-260-0,5 КОН=1:2	51	0	1559	1036	0,219	0,921	716	1500
ППК50-260-0,5 КОН=1:2	55	0	1498	1057	0,186	0,885	641	2360

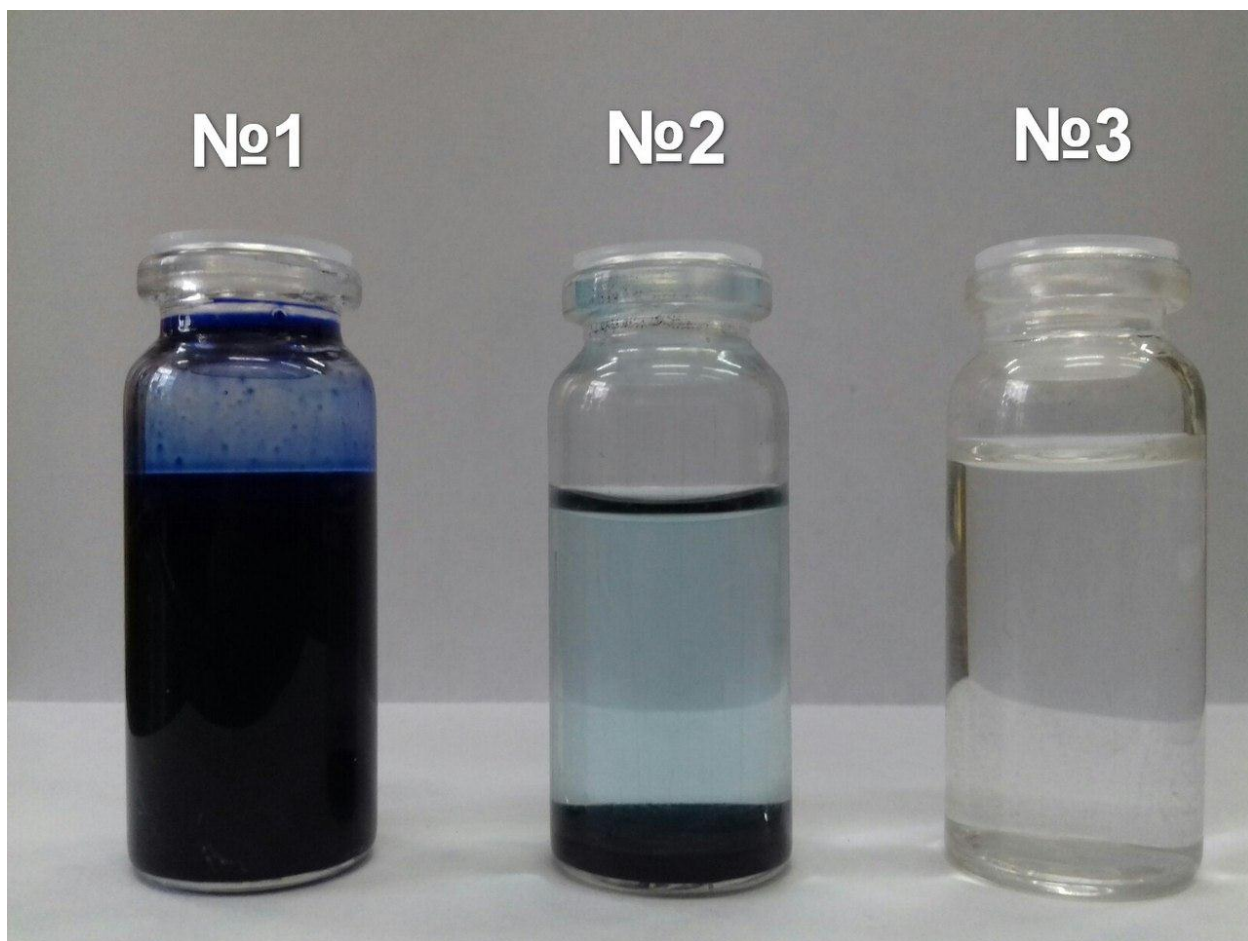


Рисунок 22. Адсорбция метиленового голубого сорбентом ППК33-380-1 КОН=1:2 из водного раствора: **№1** – 1% раствор метиленового голубого в H_2O ; **№2** – 1% раствор метиленового голубого с добавлением сорбента ППК33-380-1 КОН=1:2 соотношение 0,1 г./0,2 г.; **№3** - H_2O

Глава 7. Пиролиз отработанных CD и DVD дисков в каменноугольном пеке

В данной главе приведены результаты исследования пиролиза отработанных CD и DVD дисков в среде растворителя - каменноугольного пека - с целью их утилизации с получением фенольного сырья и использования остатка пиролиза для получения углеродного сорбента [142]. Также, по аналогии с работами, в которых для получения углеродных сорбентов использовали смеси каменноугольного пека с полимерами, рассмотрен вариант получения углеродного сорбента из смесей каменноугольного пека и поликарбоната, полученных при температуре 260°C, при которой не происходит химических реакций между каменноугольным пеком и поликарбонатом с выделением летучих продуктов.

Данные по материальному балансу термообработки дисков в среде каменноугольного пека при различных температурах приведены в таблице 17.

Таблица 17. Материальный баланс термообработки отработанных дисков в каменноугольном пеке

Образец	Масса загрузки, г		Выход продуктов, %		
	П	CD/DVD	Остаток пиролиза	Жидкие продукты	Газы
PCD33-260-1	30,0	15,0	100,0	0,0	0,0
PDVD33-260-1	32,8	16,3	100,0	0,0	0,0
PDVD33-350-1	60,1	30,0	74,0	22,0 (66,0)	4,0
PDVD33-380-1	60,2	30,0	67,8	27,9 (84,0)	4,2
PDVD21-380-1	60,2	16,4	79,4	18,8 (87,8)	1,8

Примечание: в скобках указан выход в расчете на загрузку поликарбоната; количество газов определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе.

При термообработке смесей каменноугольного пека и поликарбоната при 260°C не происходит химических реакций с выделением летучих продуктов, и масса загрузки в реактор остается неизменной. Масса остатков

пиролиза в реакторе, полученных при термообработке смесей при 350 и 380°C, по сравнению с количеством каменноугольного пека в смесях возрастает за счет того, что образовавшиеся из поликарбоната нелетучие соединения термодеструкции дисков остаются в реакторе. При 380°C выход жидких продуктов в расчете на диски составляет 87,8 масс %. Жидкие продукты преимущественно состоят из продуктов деструкции поликарбоната, входящего в состав отработанных дисков, а также летучих соединений каменноугольного пека. Основными компонентами жидких продуктов являются фенол и *n*-изопропилфенол, суммарное количество которых в жидких продуктах при 380°C составляет 67,1-74,3 масс %, в значительно меньших количествах содержатся этилфенол, *n*-трет-бутилфенол и бисфенол А, а также присутствуют ароматические соединения, входящие в состав каменноугольного пека (таблице 18). Суммарное содержание фенольных продуктов составляет 73,7-80,3 масс %.

Таблица 18. Состав жидких продуктов пиролиза дисков в каменноугольном пеке по данным ГХ-МС

Наименование соединения	Относительная площадь пика, %	
	DVD/P-21-380-1	DVD/P-33-380-1
фенол	35,8	43,6
этилфенол	1,1	1,6
<i>n</i> -изопропилфенол	31,3	30,7
<i>n</i> -третбутилфенол	3,6	1,9
<i>n</i> -гидрокси-2,2-дифенилпропан	0,3	0,7
Бисфенол А	1,6	1,8
ароматические соединения из каменноугольного пека	26,3	19,7

После пиролиза дисков при 380°C в среде каменноугольного пека вследствие переноса водорода от соединений каменноугольного пека к

продуктам термодеструкции полимера, который инициирует реакции поликонденсации [10], характеристики каменноугольного пека сильно изменяются, возрастают значения температуры размягчения и выходов α - и α_1 -фракций, снижается выход летучих веществ. Повышение содержания дисков в смеси приводит к более сильному изменению характеристик каменноугольного пека.

Таблица 19. Характеристика остатков пиролиза по ГОСТ 10200-83

Условия термообработки	T_p , °C	α , %	α_1 , %	V^T , %	Зола, %
PDVD21-380-1	131	45,7	20,3	47,7	0,15
PDVD33-380-1	174	61,3	30,4	42,8	0,21

Примечание: T_p – температура размягчения по «кольцу и стержню»; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α_1 – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; V^T – выход летучих веществ при 850°C.

Эффективным направлением использования высокотемпературного каменноугольного пека с пониженным выходом летучих веществ, полученного при совместном пиролизе, может быть получение углеродных сорбентов [138].

Значения выходов, параметры пористой структуры и адсорбционная характеристика активированного углерода, полученного активацией с КОН при 800°C смесей каменноугольный пек- поликарбонат после термообработки при 260 и 380°C, представлены в таблице 20.

Полученные сорбенты характеризуются высокой удельной поверхностью до 2500 м²/г, сорбционной емкостью по метиленовому голубому до 800 мг/г и по иоду до 2540 мг/г. Выход сорбентов из смесей, полученных при температуре 260°C, составляет 55-41%, для остатков пиролиза при 380°C – 77-69%. Таким образом, предварительная термообработка каменноугольного пека с поликарбонатом при 380°C значительно увеличивает выход сорбента. С увеличением отношения КОН:углеродное сырье выход сорбентов снижается как при использовании

продуктов, полученных при 260°C, так и при 380°C. При активации с меньшим количеством КОН более высокие значения удельной поверхности и адсорбционной активности достигаются для смесей каменноугольный пек-поликарбонат, полученных при температуре 260°C.

Таблица 20. Значения выходов, параметры пористой структуры и сорбционной емкости активированного угля, полученных при термообработке отработанных дисков в каменноугольном пеке

Образец	Выход сорбента, %	Выход фенольных продуктов, %	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Площадь микропор ($d \leq 1,7 \text{ нм}$) м ² /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Сорбционная емкость мг/г	
							По метиленовому голубому	По иоду
ПСД33-260-1 KOH=1:2	53	0	1450	747	0,48	0,38	453	2030
ПДВД33-260-1 KOH=1:2	55	0	1452	734	0,48	0,38	460	1380
ПДВД33-260-1 KOH=1:3	46	0	1828	517	0,40	0,71	665	2100
ПДВД33-260-1 KOH=1:4	41	0	2502	-	0,03	1,48	800	2540
ПДВД33-380-1 KOH=1:2	52	28	630	478	0,29	0,10	102	610
ПДВД33-380-1 KOH=1:3	45	28	1423	558	0,39	0,49	421	1800
ПДВД33-380-1 KOH=1:4	47	28	1752	526	0,41	0,67	580	1610

Выводы

1. Впервые установлено, что проведение пиролиза поликарбоната в каменноугольном пеке при атмосферном давлении является эффективным методом его утилизации. Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека снижает температуру деструкции полимера более чем на 100°C и позволяет с высоким выходом до 97% получить смесь фенола и *n*-изопропилфенола.

2. Показано, что проведение пиролиза бисфенола А в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении позволяет снизить температуру термической деструкции примерно на 80°C и получить фенол и *n*-изопропилфенол с высоким выходом.

3. Предложен механизм термической деструкции поликарбоната в среде каменноугольного пека. Показано, что деструкция полимера в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении начинается с разрыва связи в карбонатной группе в отличие от пиролиза поликарбоната, где разрыв связи начинается с изопронилиденовой группы. Перенос водорода от каменноугольного пека к продуктам деструкции поликарбоната приводит к увеличению конденсированности каменноугольного пека.

4. Показана возможность использования жидких продуктов пиролиза для замены 15-25% синтетического фенола при получении фенолформальдегидных смол новолачного типа и твердого остатка пиролиза, модифицированного каменноугольного пека, для получения изотропных коксов и сорбентов.

5. Разработан способ утилизации CD и DVD дисков методом термического сольволиза в среде каменноугольного пека с получением фенольного сырья и высокоэффективных сорбентов.

Перспективы исследования в данной области автор видит в изучении влияния фракций каменноугольного пека на термический сольволиз

поликарбоната для установления более полного механизма сольволиза. Отдельный интерес представляет изучение термического сольволиза полимеров, содержащих фенольные фрагменты.

Список сокращений и условных обозначений

ПК	поликарбонат
П	каменноугольный пек
ТГА	термогравиметрический анализ
ДТА	дифференциальный термогравиметрический анализ
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ИК	ИК – Фурье спектроскопия
ТГА-ИК	термогравиметрический анализ с ИК-Фурье спектроскопией
ГХ	газовая хроматография
ГХ-МС	газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором
ЖХ-МС	жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектором
NIST05	масс-спектрометрические базы данных, версия 2005 г
MALDI	матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация
TVA	термический анализ летучих продуктов
Тр	температура размягчения каменноугольного пека
α -фракция	массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле
α_1 -фракция	массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине
β -фракция	массовая доля веществ, нерастворимых в изооктане, но растворимых в толуоле

V^{Γ}	выход летучих веществ из каменноугольного пека
C/H	отношение содержания атомов углерода и атомов водорода

Список литературы

1. Antonakou, E. V. Recent advances in polycarbonate recycling: A review of degradation methods and their mechanisms / E. V. Antonakou, D. S. Achilias // *Waste Biomass Valor.* – 2013. – V4, №1. – P. 9–21.
2. Schiers, J. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics / J. Schiers, W Kaminsky. – Chichester.: John Wiley and Sons Ltd, 2006. – 816 p.
3. Aguado, J. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A Review. / J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V. 47. – P. 7982–7992.
4. Chemical recycling of polymers from Waste Electric and Electronic Equipment / D.S. Achilias, E.V. Antonakou, E. Koutsokosta, A.A. Lappas // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V. 114. – P. 212–221.
5. Politou, A.S. Infrared studies of carbons. XII The formation of chars from a polycarbonate / A.S. Politou, C. Morterra, MJD. Low // *Carbon.* – 1990. – V. 28. – P. 529 –538.
6. Carbon adsorbents from polycarbonate pyrolysis char residue: hydrogen and methane storage capacities / L. Mendez–Linan, F. J. Lopez–Garzon, M. Domingo–Garcia, M. Perez–Mendoza // *Energy Fuels.* – 2010. – V. 24. – P. 3394–3400.
7. Marsh, J. A. Pyrolysis of waste polystyrene in heavy oil / J. A. Marsh, C. Y. Cha, F. D. Guffey // *Chem. Eng. Commun.* – 1994. – V. 129. – P. 69–78.
8. Degradation behaviour and recovery of bisphenol–A from epoxy resin and polycarbonate resin by liquid–phase chemical recycling / Y. Sato, Y. Kondo, K. Tsujita, N. Kawai // *Polym. Degrad. Stab.* – 2005. – V. 89. – P. 317–326.
9. Polaczek, J. Coal tar pitch as a high–boiling solvent for polymers / J. Polaczek, J. Pielichowski, Z. Lisicki // *Fuel.* – 1987. – V. 66, № 11. – P. 1556–1557.

10. Пиролиз полистирола в каменноугольном и пиролизном пеках / Е.И. Андрейков, И.С. Амосова, Ю.А. Диковинкина, О. В. Красникова, М. Г. Первова // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 1. – С. 93–102.
11. Андрейков, Е.И. Модификация каменноугольных пеков термообработкой поливинилхлоридом / Е.И. Андрейков, А.А. Ляпкин, И.С. Амосова // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, № 9. – С. 1523–1528.
12. Андрейков, Е.И. Термическое дегидрохлорирование поливинилхлорида в среде каменноугольного пека / Е.И. Андрейков, И.С. Амосова, О. В. Красникова // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 11. – С. 1855–1860.
13. Пиролиз полиолефинов в высоко кипящих растворителях / Е.И. Андрейков, И.С. Амосова, Ю.А. Диковинкина, М.Г. Первова // Химия твердого топлива. – 2013. – Т. 4. – С. 19–28.
14. Смирнова, О.В. Поликарбонаты / О.В. Смирнова, С.Б. Ерофеева. – М.: Химия, 1975. – 288 с.
15. Delpech, M.C. Bisphenol A-based polycarbonates: characterization of commercial samples / M.C. Delpech, F.M.B. Coutinho, M.E.S. Habibe // Polym. Test. – 2002. – V. 2 – P. 155–161.
16. Ab initio study on thermal degradation reactions of polycarbonate / J. Katajisto, T.T. Pakkanen, T.A. Pakkanen, P. Hirva // J. Mol. Struct.: Thermochem – 2003. – V. 634, № 1–3. – P. 305–310.
17. Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmim][Ac] / F. Liu, L. Li, S. Yu, Z. Lv, X. Ge, // J. Hazard. Mater. – 2011. – V. 189. – P. 249–254.
18. Chiu, S.T. Effect of metal chlorides on thermal degradation of (waste) polycarbonate / S.T. Chiu, S.H. Chen, C.T. Tsai // Waste Manage. – 2006. – V. 26. – P. 252–259.
19. Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrilebutadiene–styrene mixtures from waste electric and

electronic equipment / R. Balart, L. Sanchez, L. Lopez, A. Jimenez // Polym. Degrad. Stab. – 2006. – V. 91. – P. 527–534.

20. Jiang, W. Thermal stability of polycarbonate composites reinforced with potassium titanate whiskers: effect of coupling agent addition / W. Jiang, S.C. Tjong // Polym. Degrad. Stab. – 1999. – V. 66. – P. 241–246.

21. Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS / F. Elmaghor, L. Zhang, R. Fan, H. Li // Polymer – 2004. – V. 45. – P. 6719–6724.

22. Garhwal, A. Influence of styrene–ethylene–butylene–styrene (SEBS) copolymer on the short-term static mechanical and fracture performance of polycarbonate (PC)/SEBS blends / A. Garhwal, S. N. Maiti // Polym. Bull. – 2016. – V. 73, № 6. – P. 1719–1740.

23. Experimental investigation and modeling of the mechanical behavior of PC/ABS during monotonic and cyclic loading / H. Wang, H. Zhou, Z. Huang, Y. Zhang, H. Qiao, Z. Yu // Polym. Test. – 2016. – V. 50. – P. 216–223.

24. Excellent impact strength of ethylene–methyl acrylate copolymer toughened polycarbonate / N. Bagotia, B. P. Singh, V. Choudhary, D. K. Sharma // RSC Adv. – 2015. – V. 5, № 106. – P. 87589–87597.

25. Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth–alkali oxides and hydroxides / G. Grause, K. Sugawara, T. Mizoguchi, T. Yoshioka // Polym. Degrad. Stab. – 2009. – V. 94. – P. 1–6.

26. Defosse, M. Plastics pricing outlook: the good (reduced volatility); the bad (supply); and the big question mark / M. Defosse // Mod. Plast. Worldw. – 2006. – V. 83. – P. 34–35.

27. Pant, D. Polycarbonate waste management using glycerol / D. Pant // Process Saf. Environ. Prot. – 2016. – V. 100. – P. 281–287.

28. Ресурсо–сберегающие технологии переработки твердых отходов. / В.С. Артамонов, Г.К. Ивахнюк, В.В. Журкович, Ю.М. Лихачев, И.С. Пегова,

А.В. Гарабаджиу, П.П.Бирюков, С.Н.Булгаков, Д.Ю. Лихачев, А.В. Язев. –СПб.: Гуманистика, 2008. – 192 с.

29. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.

30. Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends / R. Balart, J. Lopez, D. Garcia, MD. Salvador // Eur. Polym. J. – 2005. – V. 41, № 9. – P. 2150–2160.

31. Decomposition of polycarbonate in subcritical and supercritical water / H. Tagaya, K. Katoh, J. Kadokawa, K. Chiba // Polym. Degrad. Stab. – 1999. – V. 64. – P. 289–292.

32. Ikeda, A. Monomer recovery of waste plastics by liquid phase decomposition and polymer synthesis / A. Ikeda, K. Katoh, H. Tagaya // J. Mater. Sci. – 2008. – V. 43. – P. 2437–2441.

33. Hydrolysis of polycarbonate using ionic liquid [Bmim][Cl] as solvent and catalyst / L. Li, F. Liu, Z. Li, X. Song, S. Yu, S. Liu // Fibers and polymers. – 2013. – V. 14, № 3. – P. 365–368.

34. Steam hydrolysis of poly(bisphenol A carbonate) in a fluidized bed reactor / G. Grause, R. Kaerbrant, T. Kameda, T. Yoshioka // I & EC research. – 2014. – V. 53, № 11. – P. 4215–4223.

35. Chemical recycling of polycarbonate in high pressure high temperature steam at 573 K / M. Watanabe, Y. Matsuo, T. Matsushita, H. Inomata, T. Miyake, K. Hironaka // Polym. Degrad. Stab. – 2009. – V. 94. – P. 2157–2162.

36. Synthesis of dianols or BPA through catalytic hydrolysis/glycolysis of waste polycarbonates using a microwave heating / L. Rosi, M. Bartoli, A. Undri, M. Frediani, P. Frediani // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2015. – V. 408. – P. 278–286.

37. Tsintzou, G.P. Environmentally friendly chemical recycling of poly(bisphenol-A carbonate) through phase-transfer catalysed alkaline hydrolysis

under microwave irradiation / G.P. Tsintzou, E.V. Antonakou, D.S. Achilias // J. Hazard. Mater. – 2012. – V. 408. – P. 278–286.

38. Pan, Z. Hydrolysis of polycarbonate in subcritical water in fused silica capillary reactor with *in situ* Raman spectroscopy / Z. Pan, I-M. Chou, R.C. Burruss // Green Chem. – 2009. – V. 11. – P. 1105–1107.

39. Huang, Y. Effects of plastic additives on depolymerization of polycarbonate in sub-critical water / Y. Huang, S. Liu, Z. Pan // Polym. Degrad. Stab. – 2011. – V. 96. – P. 1405–1410.

40. Methanolysis and hydrolysis of polycarbonate under moderate conditions / F. Liu, Z. Li, S. Yu, X. Cui, C. Xie, X. Ge // J. Polym. Environ. – 2009. V. 17. – P. 208–211.

41. Kinetics of polycarbonate glycolysis in ethylene glycol / D. Kim, B. Kim, Y. Cho, M. Han // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. V. 48. – № 2. – P. 685–691.

42. Oku, A. Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers / A. Oku, S. Tanaka, S. Hata // Polymer. – 2000. – V. 41. – P. 6749–6753.

43. Nikje, M.M.A. Glycolysis of polycarbonate wastes with microwave irradiation / M.M.A. Nikje // Polimery. – 2011. – V. 56, № 5. – P. 381–384.

44. Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bis-hydroxyalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials / C. H Lin, H. Y. Lin, W. Z. Liao, S. A. Dai // Green Chem. – 2007. – V. 9. – P. 38–43.

45. Environmentally benign methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A and dimethyl carbonate in ionic liquids / F. Liu, Z. Li, S. Yu, X. Cui, X. Ge // J. Hazard. Mater. – 2010 – V. 174, № 1–3. – P. 872–875.

46. Hu, L.C. Alkali-catalyzed methanolysis of polycarbonate. A study on recycling of bisphenol A and dimethyl carbonate / L.C. Hu, A. Oku, E. Yamada // Polymer. – 1998. – V. 39. – P. 3841–3845.

47. Pinero, R. Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with methanol and methanol-water mixtures / R. Pinero, J. Garcia, M.J. Cocero // *Green Chem.* – 2005. – V. 7. – P. 380–387.

48. Degradation kinetics of polycarbonate in supercritical methanol / L. Chen, Y. Wu, Y. Ni, K. Huang, Z. Zh // *J. Chem. Ind. Eng.* – 2004. – V. 55. – P. 1787–1792.

49. Study on depolymerization of polycarbonate in supercritical ethanol / H. Jie, H. Ke, Z. Qing, C. Lei, W. Yongqiang, Z. Zibin // *Polym. Degrad. Stab.* – 2006. – V. 91, № 10. – P. 2307–2314.

50. Kinetics of polycarbonate methanolysis by a consecutive reaction model / D. Kim, B.K. Kim, Y. Cho, M. Han, B.S. Kim // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48 – P. 6591–6599.

51. Chemical conversion of poly(carbonate) to 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) and bisphenol A: a practical approach to the chemical recycling of plastic wastes / S. Hata, H. Goto, E. Yamada, A. Oku // *Polymer.* – 2002. – V. 43. – P. 2109–2116.

52. Hatakeyama, K. Chemical recycling of polycarbonate in dilute aqueous ammonia solution under hydrothermal conditions / K. Hatakeyama, T. Kojima, T. Funazukuri // *J. Mater. Cycles and Waste Manage.* – 2014. – V. 16, № 1. – P. 124–130.

53. Singh, S. Direct extraction of carbonyl from waste polycarbonate with amines under environmentally friendly conditions: scope of waste polycarbonate as a carbonylating agent in organic synthesis / S. Singh, Y. Lei, A. Schober // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 3454–3460.

54. Bartosiewicz, R.L. Thermal degradation of bisphenol a polycarbonate / R.L. Bartosiewicz, C. Booth // *Eur. Polym. J.* – 1974. – V. 10, № 9. – P. 791–798.

55. Abbas, K.B. Thermal degradation of bisphenol A polycarbonate / K.B. Abbas // *Polymer.* – 1980. – V. 21, № 8. – P. 936–940.

56. McNeill, I.C. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—8. Bisphenol A polycarbonate / I.C. McNeill, A. Rincon // *Polym. Degrad. Stab.* – 1991. – V. 31, № 2. – P. 163–180.

57. Nam Jang, B. The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air / B. Nam Jang, C.A. Wilkie // *Thermochim. Acta.* – 2005. – V. 426. – P. 73–84.

58. Effect of atmosphere and catalyst on reducing bisphenol A (BPA) emission during thermal degradation of polycarbonate / M. Sala, Y. Kitahara, S. Takahashi, T. Fujii // *Chemosphere.* – 2010. – V. 78. – P. 42–45.

59. Thermal decomposition of flame retarded polycarbonates / J. Bozi, Z. Czegeny, E. Meszaros, M. Blazso // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2007. – V. 79. – P. 337–345.

60. Jang, B. A TGA–FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate / B. Jang, C. Wilkie // *Polym. Degrad. Stab.* – 2004. – V. 86. – P. 419–430.

61. MALDI–TOF Investigation of Polymer Degradation. Pyrolysis of Poly(bisphenol A carbonate) / C. Puglisi, F. Samperi, S. Carroccio, G. Montaudo // *Macromol.* – 1999. – V. 32. – P. 8821–8828.

62. Montaudo, G. Thermal and themoxidative degradation processes in poly(bisphenol a carbonate) / G. Montaudo, S. Carroccio, C. Puglisi // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2002. – V. 64, № 2. – P. 229–247.

63. Pyrolysis and catalytic pyrolysis as a recycling method of waste CDs originating from polycarbonate and HIPS / E. V. Antonakou, K. G. Kalogiannis, S. D. Stephanidis, K. S. Triantafyllidis, A. A. Lappas, D. S. Achilias // *Waste Manage.* – 2014. – V. 34. – № 12. – P. 2487–2493.

64. Co–processing of DVDs and CDs with vegetable cooking oil by thermal degradation / N. Mitan, M. Brebu, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, M. Kaji // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* – 2007. – V. 9. – P. 62–68.

65. Study on the recycling technology of a synthetic polymer / S. Suzuki, M. Adachi, Z. Hlaing, M. Ota, H. Nakagome, K. Kawabata, S. Uchiyama // The 5th ISFR. – China, Chengdu. – 2009. – P. 68-72.

66. Макаров, Г.Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Г.Н. Макаров, Г.Д. Харлампович, Ю.Г. Королев, А.П. Бронштейн, А.П. Фомин, Б.Н. Житов– М.: Химия, 1986. – 496 с.

67. Привалов, В.Е Каменноугольный пек / В.Е Привалов, М.А. Степаненко – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

68. Yokono, T. Hydrogen donor and acceptor abilities of pitch: ^1H n.m.r. study of hydrogen transfer to anthracene / T. Yokono, H. Marsh, M. Yokono // Fuel. – 1981. – V. 60. – P. 607–611.

69. Hydrogen donor and acceptor abilities of pitches from coal and petroleum evaluated by gas chromatography / M.A. Diez, A. Dominguez, C. Barriocanal, R. Alvarez, C.G. Blanco, C.S. Canga // J. Chromatogr. A. – 1999. – V. 830, № 1. – P. 155–164.

70. Collin, G. Co-coking of coal with pitches and waste plastics / G. Collin, B. Bujnowska, J. Polaczek // Fuel Proces. Technol. – 1997. – V. 50. – P. 179–184.

71. Pat. № 4429172 A United States of America Process for the production of modified pitches and low boiling aromatics and olefins and use of said pitches. Zellerhoff R., Zander M., Kajetanczyk F.; applicant and patent holder Rutgerswerke Aktiengesellschaft. - № US 06/305,001; declared 23.09.1981; omitted 31.01.1984.

72. Brzozowska, T. Effect of polymeric additives to coal tar pitch on carbonization behaviour and optical texture of resultant cokes / T. Brzozowska, J. Zielinski, J. Machnikowski // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 1998. – V. 48. – P. 45–58.

73. Ciesinska, W. Thermal treatment of pitch–polymer blends / W. Ciesinska, J. Zielinski, T. Brzozowska // J. Therm. Anal. Cal. – 2009. – V. 95. – P. 193–196.

74. Mesophase development in coal–tar pitch modified with various polymers / J. Machnikowski, H. Machnikowska, T. Brzozowska, J. Zieliński // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2002. – V. 65. – P. 147–160.

75. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene / X. Cheng, Q. Zha, X. Li, X. Yang // *Fuel Process. Technol.* – 2008. – V. 89. – P. 1436–1441.
76. Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene / X. Cheng, Q. Zha, J. Zhong, X. Yang // *Fuel*. – 2009. – V. 88. – P. 2188–2192.
77. Fourier transform infrared study of coal tar pitches / M. D. Guillen, M. J. Iglesias, A. Dominguez, C. G. Blanco // *Fuel*. – 1995. – V. 74, №. 11. – P. 1595–1598.
78. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. / А.С. Фиалков – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
79. Селезнев, А. Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности. / А. Н. Селезнев – М.: Профиздат, 2000. – 255 с.
80. Бейлина, Н.Ю. Проблемы сырья для конструкционных графитов атомно-энергетического комплекса / Н.Ю. Бейлина // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2010. – Т. 53, № 10. – С. 107–115.
81. Гоголева, Т.Я. Химия и технология переработки каменноугольной смолы / Т.Я. Гоголева, В.И. Шустиков – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.
82. Fate of bisphenol A pyrolysates at low pyrolytic temperatures / S. Kumagai, S. Ono, S. Yokoyama, T. Kameda, T. Yoshioka // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2017. – V. 125. – P. 193–200.
83. ГОСТ 10200–83. Пек каменноугольный электродный. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1985 – 6с.
84. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси – М.: Мир, 1965. – 216 с.
85. ГОСТ 9950–83. Пек каменноугольный. Метод определения температуры размягчения. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1984 – 10 с.

86. ГОСТ 9951–73. Пек каменноугольный. Метод определения выхода летучих веществ. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1975 – 3 с.
87. ГОСТ 7847–73. Пек каменноугольный. Метод определения массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1975 – 7 с.
88. ГОСТ 4453–74. Определение адсорбционной активности по метиленовому голубому. – М.: Издательство стандартов, 1976 – 22 с.
89. ГОСТ 6217–74. Определение адсорбционной активности по иоду. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1976 – 7 с.
90. ГОСТ 26132–84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. – М.: Издательство стандартов, 1985 – 9 с.
91. Wrzalik, R. Ab initio study of phenyl benzoate: structure, conformational analysis, dipole moment, IR and Raman vibrational spectra / R. Wrzalik, K. Merkel, A. Kocot // J. Mol. Model. – 2003. – V. 9. – P. 248–258.
92. Купцов, А.Х. Фурье–спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
93. Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека / Е.И. Андрейков, Л.Ф. Сафаров, М.Г. Первова, А. В. Мехаев // Химия твердого топлива. – 2016 – Т. 1. – С. 13-21.
94. Puglisi, C. Thermal decomposition processes in aromatic polycarbonates investigated by mass spectrometry / C. Puglisi, L. Sturiale, G. Montaudo // Macromol. – 1999. – V. 32. – P. 2194–2203.
95. Formation of bisphenol A by thermal degradation of poly(bisphenol A carbonate) / Y. Kitahara, S. Takahashi, M. Tsukagoshi, T. Fujii // Chemosphere. – 2010. – V. 80. – P. 1281–1284.
96. Ludaa, M. P. Pyrolysis of fire retardant anhydride–cured epoxy resins / M. P. Ludaa, A.I. Balabanovich, M. Zanetti // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2010. – V. 88. – P. 39–52.

97. Braun, D. Hydrogenolytic degradation of thermosets / D. Braun, W. Gentzkow, AP. Rudolf // Polym. Degrad. Stab. – 2001. – V. 74. – P. 25–32.

98. Sugita, T. J. Studies of thermosetting resin. 11. Pyrolysis of aromatic amine-cured epoxy resins / T. J. Sugita // J. Polym. Sci.: Part C. – 1968, № 23. – P. 765–774.

99. Annakutty, K. S. Pyrolysis gas chromatographic studies on polyphosphate esters of bisphenol A / K. S. Annakutty, K. Kishore // Macromol. Chem. – 1991. – V. 192. – P. 11–20.

100. Schnell, H. Formation and cleavage of dihydroxydiarylmethane derivatives / H. Schnell, H. Krimm // Angew. Chem. internat. Edit. – 1963. – V. 2. – № 7. – P. 373–379.

101. Pat. № DE 467640 C. Germany Process for preparing C-alkylated phenols. Jordan H.; applicant and patent holder Schering Kahlbaum Ag. - № DE1925C0036905; declared 5.07.1925; omitted 22.01.1931

102. Pilato, L. Phenolic Resins: A Century of Progress. / L. Pilato.//Springer, Berlin, Heidelberg. - 2010. - 545 p.

103. Энциклопедия полимеров / А.М. Прохоров, И.В. Абашидзе, П.А. Азимов, А.П. Александров М.: Советская энциклопедия, 1977. – № 3. – 575 с.

104. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб – М.: Химия, 1983. – 280 с.

105. Исследование возможности замены синтетического фенола на карданол при производстве смолы СФЖ–3014 / О.Ф. Шишлов, В.И. Мороченкова, А.А. Ковалёв, Д.П. Трошин, В.В. Глухих // Деревообрабатывающая промышленность. – 2010. – № 3. – С. 20–22.

106. Шишлов, О.Ф. Влияние содержания карданола в фенолкарданолформальдегидных смолах на изменение их свойств при хранении / О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 3 – С. 91–93.

107. Effendi, A. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review / A. Effendi, H. Gerhauser, A.V. Bridgwater // Renewable and Sustainable Energy Reviews – 2008. – V. 12. – P. 2092–2116.

108. Wang, M. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins / M. Wang, M. Leitch, C. Xu // Eur. Polym. J. – 2009. – V. 45. – P. 3380–3388.

109. Synthesis and characterization of phenol–formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin / W. Qiao, S. Li, G. Guo, S. Han, S. Ren, Y. Ma // J. Ind. Engineer. Chem. – 2015. – V. 21. – P. 1417–1422.

110. Синтез лигнина содержащих фенолформальдегидных / Е.Н. Медведева, В.А. Бабкин, А.П. Сеницын, Н.Н. Попова // Химия растительного сырья. – 2000. – №1. – С.51–54.

111. Искусственный графит / В.С. Островский, Ю.С. Виргильев, В.И. Костилов, Н.Н. Шипков – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.

112. Влияние условий термоокисления на свойства пеков и микроструктуру коксов на их основе / И.В. Москалев, Д.М. Кисельков, В.Н. Стрельников, В.А. Вальцифер, А.П. Петровых // Кокс и химия. – 2014. – Т. 9. – С. 33–42.

113. Пат. 2520455 Российская Федерация, МПК C10C3/04, C10B55/00 2014. Способ получения изотропного пекового полукокса О. Ф. Сидоров, В. С. Загайнов, С. А. Косоголов, С. П. Воронков.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Восточный научно-исследовательский углехимический институт" (ОАО "ВУХИН") (RU). - № 2012141234/05; заявл. 26.09.2012; опубл. 27.06.2014.

114. Получение пековых полукоксов с изотропной микроструктурой: результаты лабораторных и промышленных исследований / А.Н. Селезнев, О.Ф. Сидоров, А.А. Свиридов, С.А. Кохановский // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 46–52.

115. A unified process for preparing mesophase and isotropic material from anthracene oil-based pitch / Alvarez P., Granda M., Sutil J., Santamaría R., Blanco C., Menéndez R. // Fuel Proces. Technol. – 2011. – V. 92, № 3. – P. 421–427.

116. Обработка технологического режима получения изотропного кокса в опытно-промышленных условиях / И.В. Москалев, Д.М. Кисельков, В. Н. Стрельников, В.А. Вальцифер, А.П. Петровых, А.В. Петров, Н.Ю. Бейлина // Кокс и химия. – 2014. – Т. 5. – С. 20–26.

117. Получение изотропного кокса термообработкой антраценовой фракции под давлением / И.В. Москалев, Д.М. Кисельков, В.Н. Стрельников, В.А. Вальцифер, К. А. Лыкова // Кокс и химия. – 2014. – Т. 3. – С. 14–20.

118. Ikeda, T. Amorphous coke for special carbon material and production process for the same / T. Ikeda, T. Fukuda, Y. Kawano // Patent. № 7008573 (US). - 2006.

119. Barr, J.B. Chemical changes during the mild air oxidation of pitch / J.B. Barr, I.C. Lewis // Carbon. – 1978. – V. 16, № 6. – P. 439–444.

120. Modification of coal-tar pitch by air-blowing — I. Variation of pitch composition and properties / J.J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo, R. Menéndez // Carbon. – 1995. – V. 33, № 3. – P. 295–307.

121. Сафаров, Л.Ф. Влияние модификации каменноугольного пека термообработкой с поликарбонатом и окислением на микроструктуру коксов / Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков, И.В. Москалев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58., № 5. – С. 78–80.

122. Кинкле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Кинкле Х., Бадер Э. – Пер. с нем. – Л.: Химия, 1984 – 216 с.

123. Восстановление утраченных производственных мощностей РФ по активным углям (инновационные технологии, мировой уровень качества АУ) / В.Н. Стрельников, В.Ф. Олонцев, В.С. Гостев, Е.А. Сазонова // Сборник

статей III международной конференции Техническая химия. От теории к практике. – Пермь, 2012. – С. 166–170.

124. Мухин, В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов. / В.М. Мухин, В.Н. Клушин – М.: РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

125. Molina–Sabio, M. Role of chemical activation in the development of carbon porosity / M. Molina–Sabio, F. Rodriguez–Reinoso // Colloids Surf A: Physicochem Eng. Aspects. – 2004. – V. 241. – P. 15–25.

126. Preparation and sorption properties of porous materials from refuse paper and plastic fuel (RPF) / Z. Kadirova, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada // J Hazard Mater. – 2006 – V. 137. – P. 352–358.

127. Evans, MJB. The production of chemically–activated carbon / MJB. Evans, E. Halliop, JAF. MacDonald // Carbon. – 1999 – V. 37, № 2 – P. 269–274.

128. Сурков, А.А. Синтез углеродных сорбентов из отходов поликарбоната методом химической активации / А.А. Сурков, И.С. Глушанкова, Н.А. Балабенко // Фундаментальные исследования. Серия Технические науки. – 2012. – № 9. – С.171–173.

129. Teng, H. Transformation of mesophase pitch into different carbons by heat treatment and KOH etching / H. Teng, T. Weng // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – V. 50, № 1 – P. 53–60.

130. Daguerre, E. Activated carbons prepared from thermally and chemically treated petroleum and coal tar pitches / E. Daguerre, A. Guillot, F. Stoeckli // Carbon. – 2001. – V. 39, № 8. – P. 1279–1285.

131. Torchala, K. Capacitance behavior of KOH activated mesocarbon microbeads in different aqueous electrolytes / K. Torchala, K. Kierzek, J. Machnikowski // Electrochim. Acta. – 2012. – V. 86. – P. 260–267.

132. Chemical activation of carbon mesophase pitches / E. Mora, C., J.A. Pajares, R. Santamaría, R. Menéndez // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 298, № 1. – P. 341–347.

133. Adsorption and DSC study of mineral–carbon sorbents obtained from coal tar pitch–polymer compositions / D. Szychowski, B. Pacewska, G. Makomaski, J. Zieliński, W. Ciesińska, T. Brzozowska // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2012. – V. 107, № 3. – P. 893–900.

134. Makomaski, G. Study on the preparation of activated carbons from pitch–polymer compositions / G. Makomaski, J. Zielinski, W. Ciesinska // *CHEMIK.* – 2013. – V. 67, № 9. – P. 787–792.

135. Makomaski, G. Thermal properties of pitch-polymer compositions and derived activated carbons / G. Makomaski, W. Ciesińska, J. Zieliński // *J. Therm. Anal. Carolim.* – 2012. – V. 109, № 2. – P. 767–772.

136. Machnikowski, J. Co-treatment of novolac– and resole– type phenolic resins with coal–tar pitch for porous carbons / J. Machnikowski, P. Rutkowski, M.A. Díez // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2006. – V. 76. – P. 80–87.

137. Activated carbons from coal/pitch and polyethylene terephthalate blends for the removal of phenols from aqueous solutions / E. Lorenc–Grabowska, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, M.A. Díez, C. Barriocanal // *Energy Fuels.* – 2009. – V. 23. – P. 2675–2683.

138. KOH activation of pitch–derived carbonaceous materials—Effect of carbonization degree / M. Krol, G. Gryglewicz, J. Machnikowski // *Fuel Proc. Technol.* – 2011. – V. 92. – P. 158–165.

139. Белецкая, М.Г. Синтез углеродных адсорбентов методом термохимической активации гидролизного лигнина с использованием гидроксида натрия: дисс. ... канд. тех. наук: 05.21.03/ Белецкая Марина Геннадьевна. – Архангельск, 2014. – 153 с.

140. Hameed, B.H. Adsorption of methylene blue onto bamboo–based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies / B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 141. – P. 819–825.

141. Пат. 2555485 Российская Федерация, МПК C08J 11/04 / C 01B 31/08. Способ переработки отработанного поликарбоната. / Е. И. Андрейков, О. В.

Красникова, Л.Ф. Сафаров; заявитель и патентообладатель Институт органического синтеза УрО РАН (RU). - № 2014100460/05; заявл. 09.01.2014 опубл. 10.07.2015.

142. Андрейков, Е.И. Утилизация отработанных дисков путем их термообработки в среде каменноугольного пека с получением сорбентов/ Е.И. Андрейков, Л.Ф. Сафаров, И.С. Амосова // Журн. прикл. химии. – 2015. – Т. 88., № 6. – С. 907-911.

Приложение 1



ПАО «Уралхимпласт»
Россия, 622012, Свердловская обл.,
г. Нижний Тагил, Северное шоссе, 21

Протокол испытаний

**Смола фенолоформальдегидная
СФ-010 модифицированная**

Подразделение	Дата производства	Место	Единица измерения	Масса нетто
НТЦ	24.08.2016	1	кг	1,0

№ пп	Наименование показателя	Результаты испытаний
1	Внешний вид	Куски, чешуйки, крошка от желтого до коричневого цвета
2	Температура каплепадения, °С	105
3	Содержание фенола, %	0,5

Гарантийный срок хранения – 12 месяцев (в сухом прохладном месте).

Анализ проводил _____/Попова В.И./

Начальник НТЦ _____/Трошин Д.П./

Контактная информация:
Тел. 8-3435-34-61-66
Эл. адрес: D.Troshin@ucp.ru

Приложение 2



Россия, 622012 Свердловская область,
г. Нижний Тагил Северное шоссе, 21
Тел. (3435) 346201;
Факс: (3435) 346985
E-mail: usr@usr.ru
р/с 40702810716220101067
Уральский Банк ОАО "Сбербанк России"
г. Екатеринбург
к/с 30101810500000000674
БИК 046577674 ИНН 6623005772
ОГРН 1026601369486
ОКПО 55778270

Утверждаю:

Генеральный директор

ОАО «Уралхимпласт»

Коршаков А.Г.



АКТ

о возможности использования результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата наук

Сафарова Леонида Фаридовича

Комиссия в составе:

Председатель:

Шишлов Олег Федорович - директор по науке и развитию АО УК «Химпарк Тагил»

Члены комиссии:

Трошин Дмитрий Петрович – начальник НТЦ АО УК «Химпарк Тагил»

Куликова Наталья Михайловна – главный технолог ОАО «Уралхимпласт»

Составили настоящий акт о том, что по результатам диссертационной работы «Термический сольволиз отработанного поликарбоната в каменноугольном пеке», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, получаемые путем термического сольволиза поликарбоната в каменноугольном пеке фенольные продукты могут быть использованы для замены 10-25 % синтетического фенола при получении феноло-формальдегидных смол по ГОСТ 18694-80.

Председатель комиссии:

Шишлов О.Ф.

Члены комиссии:

Куликова Н.М.

Трошин Д.П.



Система качества сертифицирована по ISO 9001: 2008
Регистрационный номер Q 1530163